



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Efectos de la estructura superficial
en reacciones asociadas a pilas de
combustible

Ana Boronat González



Tesis **Doctorales**

UNIVERSIDAD de ALICANTE

Unitat de Digitalització UA

Unidad de Digitalización UA



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Instituto Universitario de Electroquímica

Facultad de Ciencias

Efectos de la estructura superficial en reacciones asociadas a pilas de combustible

Ana Boronat González

Tesis presentada para aspirar al grado de

DOCTORA POR LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Programa de Doctorado en Electroquímica. Ciencia y Tecnología
RD99/2011

Dirigida por:

Enrique Herrero Rodríguez

Catedrático de Universidad

Dpto de Química física de la Universidad de Alicante

Alicante, febrero 2020

Agradecimientos

Esta tesis doctoral además de un trabajo académico ha supuesto una etapa muy significativa de mi vida. El laboratorio y todos los que han pasado por allí se convirtieron más que en compañeros en amigos, y en algunos casos en familia. Por eso mis agradecimientos engloban lo profesional pero también lo personal.

En primer lugar quería agradecer a mi director de tesis Enrique Herrero su ayuda y colaboración. A pesar de ser una persona sumamente ocupada quiero darle las gracias ya que siempre ha tenido su puerta abierta para mí, me ha prestado su ayuda y ha sabido solucionar cuantas dudas y problemas me han podido surgir a lo largo de este trayecto.

A Juan Feliú quisiera agradecerle por su apoyo constante, su atención y su preocupación hacia mí y hacia todos los compañeros. Gracias por estar ahí pendiente de todo lo que pudiéramos necesitar, incluso a nivel personal. Gracias por tu comprensión, tu paciencia y tus consejos.

A Víctor Climent por sus consejos siempre certeros y su ayuda cuando la he necesitado.

Gracias a todos mis compañeros de grupo. Han sido muchas las personas a las que he conocido aquí a lo largo de los años y nombrarlas a todas sería complejo. En los primeros años el grupo fue muy especial, Rubén Rizo (nunca olvidaré tu ayuda en los comienzos), Rubén Gisbert, Ariadna, Rosi, Carlos, Juan Víctor, Betzthy, Miguel, Paula, Ricardo, Valentín, Leti, Naiara, Elena, Elton, etc. Dentro y fuera de la universidad. Más que un trabajo era una vida juntos.

Con algunos como Juan Víctor, William o Valentín he compartido más horas en el laboratorio. Risas, trabajo y mucho compañerismo. También a Gisele, gracias por tu dulzura y compañía. Gracias a todos.

Al resto de compañeros que llegaron después con los que también he disfrutado este camino, Pepe, Luis, Andrea, Ana María, Fran S., Nacho, Noora, etc.

A los que además de compañeros se convirtieron en amigos. A mis granadinas María y Gloria, gracias por tantas risas, los viajes, la compañía y vuestra alegría y amor a Alicante. A tres personas muy especiales que tengo la suerte de tener todos los días, incluso a día de hoy, Ariadna, Ana Cristina y Carlos. Gracias por estar siempre. A mi amarilla, a ti Ari, eres una

persona muy especial y sabes leerme como nadie. Gracias por todas esas horas interminables de conversaciones, por tu hombro y tus abrazos. Carlos, siempre pendiente, siempre cuidándome, tienes un corazón de oro. Gracias por tu ayuda y tu amistad. Ana Cristina gracias por tantas cosas que hemos vivido juntas, no podría citarlas todas. Eres una gran amiga.

Esta tesis va dedicada a mi familia. Tengo la suerte de teneros en mi camino en cada paso, siempre atentos, siempre conmigo. He sufrido, reído y llorado pero siempre con ellos.

A mis padres. Es imposible ser mejores padres que vosotros. Gracias por todo lo que habéis hecho y seguís haciendo cada día. Decir gracias se queda corto.

A mis hermanas, mi apoyo incondicional. Vosotras siempre conmigo, a pesar de la distancia. Siempre juntas.

A mis sobrinos y cuñados por darme algunas de las mayores alegrías de mi vida.

A la familia que me encontré en la vida y que me ha dado todo y más. Gracias.

A Rubén. He tenido la suerte de encontrarte en mi vida. Gracias por convertirte en una de las partes más importantes de esta historia que cada día es mejor por estar tú en ella.

A ti, Aitana, el centro de mi vida.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Índice

Resumen	II
Capítulo 1. Introducción	1
1.1. Electrooxidación de ácido fórmico	1
1.2. Oxidación de monóxido de carbono	7
1.2.1. Monóxido de carbono sobre monocristales de platino	7
1.2.2. Oxidación de monóxido de carbono sobre monocristales de oro	10
1.3. Reducción y oxidación de H ₂ O ₂ sobre monocristales de oro	13
1.4. Oxidación de hidracina	14
1.5. Acrónimos	18
1.6. Bibliografía	19
Capítulo 2. Procedimiento experimental	29
2.1. Técnicas experimentales	29
2.1.1. Voltametría cíclica	29
2.1.2. Cronoamperometría	30
2.1.3. Voltametría hidrodinámica	32
2.1.3.1. Voltametría de electrodo de disco rotatorio	32
2.1.3.2. Impinging jet flow (RDE)	34
2.2. Caracterización de las superficies monocristalinas de Pt y Au	38
2.2.1. Electrodo monocristalino de platino	38
2.2.2. Modificadores superficiales en electrodos monocristalinos de platino	42
2.2.3. Electrodo monocristalino de oro. Comportamiento electroquímico	45
2.2.4. Potencial de carga cero	48
2.3. Superficies monocristalinas de platino y oro	52
2.3.1. Preparación de los electrodos (superficies monocristalinas)	53
2.3.2. Estructura de las superficies	54
2.3.3. Reconstrucciones superficiales	57
2.4. Procedimiento de trabajo de los experimentos electroquímicos	60
2.4.1. Preparación y limpieza del material	60
2.4.2. Descontaminación por tratamiento térmico y enfriamiento	60
2.4.3. Celda electroquímica	63
2.5. Instrumental y reactivos	65

2.5.1. Instrumental	65
2.5.2. Reactivos	65
2.6. Bibliografía	66
Capítulo 3. Electrooxidación de ácido fórmico en electrodos monocristalinos de Pt(110) modificados con adátomos de arsénico y antimonio	73
3.1. Estructura de los electrodos monocristalinos de Pt(110)	73
3.2. Electrodos monocristalinos de Pt(110) modificados superficialmente	75
3.2.1. Adsorción irreversible de arsénico sobre Pt(110)	76
3.2.2. Adsorción irreversible de antimonio	80
3.3. Electrooxidación de ácido fórmico en Pt(110)	82
3.4. Electrooxidación de ácido fórmico en electrodos de Pt(110) modificados superficialmente	83
3.4.1. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/As	83
3.4.2. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/Sb	86
3.4.3. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/Bi	87
3.5. Conclusiones	91
3.6. Bibliografía	93
Capítulo 4. El papel de la adsorción en la catálisis de hidracina en electrodos monocristalinos de platino	97
4.1. Análisis voltamétrico del comportamiento de la hidracina sobre electrodos monocristalinos de platino	97
4.2. Análisis del efecto de la concentración de hidracina	100
4.3. Efecto de la concentración de cloruro	102
4.4. Discusión de resultados	104
4.5. Conclusiones	111
4.6. Bibliografía	112
Capítulo 5. Reducción y oxidación electrocatalítica de H ₂ O ₂ en electrodos monocristalinos de oro	113
5.1. Comportamiento voltamétrico	113
5.1.1. Electrodos monocristalinos de oro en ácido perclórico y mezclas tamponadas ácido perclórico y fluoruro sódico	113

5.1.2. Análisis voltamétrico del peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro	116
5.2. Análisis de la actividad	121
5.2.1. Reducción de peróxido de hidrógeno	121
5.2.2. Oxidación de peróxido de hidrógeno	125
5.3. Discusión de resultados	129
5.3.1. Reducción del peróxido de hidrógeno	129
5.3.2. Oxidación del peróxido de hidrógeno	131
5.3.3. Efecto de los óxidos de oro en la oxidación del peróxido de hidrógeno	132
5.4. Conclusiones	136
5.5. Bibliografía	137
Capítulo 6. Medida de la carga interfacial CO/Pt en electrodos monocristalinos utilizando sistemas de flujo	141
6.1. Procedimiento experimental para determinar la carga total del electrodo recubierto por CO	141
6.2. Resultados	142
6.2.1. Comportamiento voltamétrico de los electrodos empleados.	142
6.2.2. Transitorias de corriente por formación de la interfase electrificada	144
6.2.3. Oxidación de CO	145
6.3. Discusión	152
6.3.1. Planos base de electrodos monocristalinos	152
6.3.2. Superficies escalonadas Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]	157
6.4. Conclusiones	159
6.5. Bibliografía	160
Capítulo 7. Electrooxidación de CO con electrodos monocristalinos de oro	165
7.1. Procedimiento experimental para estudiar la oxidación de CO	165
7.2. Resultados	166
7.2.1. Comportamiento voltamétrico de los electrodos empleados	166
7.2.2. Oxidación de CO en electrodos monocristalinos de oro	168
7.3. Discusión	173
7.3.1. Orden de reacción	173
7.3.2. Cálculos de valores cinéticos	177

7.4. Conclusiones	181
7.5. Bibliografía	182
Capítulo 9. Conclusiones	185



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Resumen

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Resumen

Históricamente la energía, en sus diferentes formas, ha permitido el desarrollo de la humanidad. Desde la energía calorífica del fuego hasta la energía eléctrica para las bombillas o la industria, el hombre ha ido necesitando desarrollar diferentes fuentes de producción ante una mayor y siempre constante demanda. Diferentes sistemas se desarrollaron para paliar estas necesidades empleando materias primas como el carbón o derivados del petróleo (combustibles fósiles). Durante años el crecimiento industrial fue masivo y descontrolado produciendo emisiones de gases (relacionados con el efecto invernadero) y gran cantidad de residuos y subproductos no deseados (óxidos de nitrógeno y sulfuro), en su gran mayoría contaminantes, como el CO₂ obtenido de la combustión de estos carburantes. En el pasado no se era consciente de las consecuencias medioambientales que este comportamiento podría suponer pero, a día de hoy, se ha establecido como un problema global primando su control frente a otro tipo de situaciones. El cambio climático resultante de esta conducta ha llegado a niveles máximos en los últimos años (Figura 0-1) debido a esta producción masiva de CO₂.

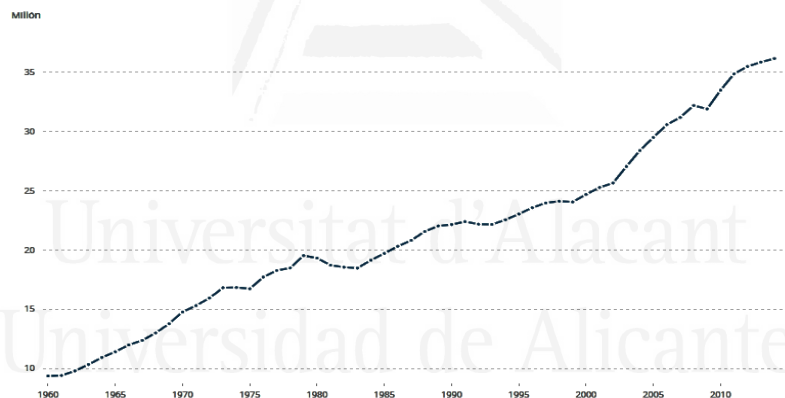


Figura 0-1. Gráfico de la intensidad de CO₂ (kg de uso de energía por kg de equivalente de petróleo) con el tiempo (1960-2014). Fuente bancomundial.org

Por esta razón del desarrollo tecnológico y científico está actualmente orientado a solventar este acuciante problema. Dado que una de las causas principales son los combustibles empleados se están intentando desarrollar sistemas alternativos de obtención de energía, principalmente “energía limpia” (energía solar, hidráulica o eólica) aunque, a día de hoy, la intermitencia de estos procedimientos limita su aplicación por lo que se están desarrollando otras soluciones como las pilas de combustible, células de flujo o baterías como las metal/aire. Estos sistemas son productores de energía más eficientes, ya que no están limitados por el

ciclo de Carnot como los sistemas tradicionales, y transforman la energía química directamente en eléctrica lo que permite su aplicación en diferentes campos como transporte o almacenamiento energía. El desarrollo de este tipo de sistemas ha sido sumamente rápido y eficiente gracias a la continua evolución de los dispositivos móviles cada día más arraigados en la vida diaria. Debido a éstos sus exigencias se incrementan ya que además de las necesidades energéticas que deben cubrir, cada vez se precisan sistemas que sean capaces no solo de aportar gran cantidad de energía sino que lo hagan reduciendo su tamaño. Existen diferentes tipos de pilas de combustible en el mercado como por ejemplo,

- Pilas de combustible alcalinas (AFC) que permiten el uso de catalizadores menos nobles.
- Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico que emplea electrodos de platino.
- Pilas de combustible óxido sólido (SOFC) cuyo combustible es el hidrógeno.
- Pilas de combustible de ácido fosfórico que también emplean como catalizador el platino.
- Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFC) Tampoco emplea catalizadores nobles en su configuración.
- Pilas de combustible de combustibles orgánicos como la pila de metanol directa o de etanol.

Las pilas de combustible que focalizarán la atención de este trabajo serán las nombradas en último lugar, aquellas que utilizan como combustibles, entre otros, moléculas orgánicas pequeñas (etanol, metanol, ácido fórmico, etc.) a partir de su oxidación en el ánodo.

En la primera parte de este trabajo se analizará la reactividad de dos moléculas empleadas como combustible en estos dispositivos, el ácido fórmico y la hidracina. Se pretende ahondar en estos sistemas estudiando la reacción de oxidación o bien el uso de catalizadores que incrementen su actividad o que eviten la formación de productos indeseados como en este caso es el CO en la oxidación del ácido fórmico.

En posteriores capítulos se estudiarán productos de reacción de estas pilas de combustible. Por un lado el CO, que es intermedio no deseado en la oxidación de estas moléculas orgánicas. Su análisis se realizará sobre electrodos metálicos de diferente naturaleza (oro y platino). Por otro lado, también se analizará la oxidación y reducción del peróxido de hidrógeno que es otra de las reacciones secundarias presentes en la reacción catódica más importante a día de hoy en las celdas de combustible, la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

Todos estos capítulos pretenden desarrollar el objetivo final de esta tesis que consiste en estudiar la electrocatálisis de estos diferentes reactivos pero desde el punto de vista de la electroquímica. La electroquímica centra sus estudios en los procesos, principalmente de

transferencia de carga, que se producen entre la interfase de un conductor iónico y otro electrónico o bien dos conductores iónicos¹. Se producirá a través de los procesos electródicos que tienen lugar en la interfase entre el electrodo y la disolución, que al fin y al cabo es el sistema que rige todos los procesos que tienen lugar en las pilas de combustible. Esta electroquímica interfacial implica el estudio de la electroquímica de superficies, y por tanto en este trabajo una parte imprescindible es el estudio de los electrodos empleados. En la aplicación práctica, se utilizan electrodos policristalinos de estructura poco definida cuya respuesta es resultado de una media de las contribuciones de las diversas orientaciones que presentan diferentes interacciones, energías de enlace y adsorción o propiedades electrónicas, afectando a reactivos o intermedios de forma distinta, lo que complica su optimización. Lo mismo ocurre con las superficies nanoestructuradas. Por tanto, el estudio a nivel fundamental con superficies de composición uniforme, denominadas electrodos monocristalinos, es imprescindible para comprender y simplificar el estudio electroquímico de la interfase. Son superficies con estructuras atómicas ordenadas y bien definidas. El cristal se considera como un electrodo idealmente uniforme y permitirá relacionar el sitio o grupos de sitios con la reactividad observada para una reacción específica. Además, introduciendo a estos planos base con un solo tipo de sitio escalones de simetría conocida se puede alterar la reactividad. Este tipo de sistemas permitirán poder construir modelos de referencia. Los estudios realizados en estos trabajos podrán emplearse para la generación de simulaciones y modelos de las repuestas de sistemas más complejos, como las nanopartículas, que representan el siguiente paso en la evolución de los electrodos de las celdas de combustible.

En este trabajo se han utilizado electrodos monocristalinos metálicos de diferente naturaleza principal exponente de la metodología de trabajo del Grupo de Electroquímica de Superficies de la Universidad de Alicante. Por un lado los electrodos de platino cuyas excepcionales propiedades catalíticas lo convierten en un electrodo de enorme aplicación práctica, tanto en la reacción de reducción de oxígeno²⁻³, oxidación de moléculas orgánicas como etanol⁴⁻⁵, ácido fórmico⁶, etilenglicol, glicerol entre otros. Tal y como se ha nombrado anteriormente es un componente fundamental en la configuración de pilas de combustible como las de pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) o bien las pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Hoy en día su principal aplicación es a través de las nanopartículas metálicas y las diversas nanoestructuras estudiadas actualmente que permiten controlar y optimizar la cantidad de platino empleado en estos sistemas, debido principalmente a su elevado coste por causa de su incipiente escasez para las aplicaciones industriales.

Por otro lado se estudiarán los electrodos de oro presentan una actividad catalítica buena para muchas reacciones de importancia como oxidaciones de hidrocarburos⁷⁻¹⁰, reducción de oxígeno¹¹, oxidación de borhidruro¹²⁻¹³, reacciones con alcoholes¹⁴ como etanol¹⁵ o las reacciones de *water-gas shift* (WGSR)¹⁶ por las que se obtiene CO₂ e H₂ a partir de CO y vapor de agua. Muchas de estas reacciones presentan aplicación en el campo de las celdas de combustible de baja temperatura. En general su actividad será función de la estructura superficial y del pH presentando, en general una mayor velocidad de reacción en medio alcalino y en fase líquida reacciones como la oxidación de CO, la reacción de reducción de oxígeno (ORR)¹⁷⁻¹⁹ o la oxidación de alcoholes^{15, 20-21}. En el caso del oro el estudio de la preparación y electrocatalisis con nanopartículas²²⁻²⁵ de oro soportadas sobre diferentes metales²⁶⁻³¹ ha centrado el panorama hoy en día, principalmente en la catálisis en fase gas.

Las principales contribuciones de todos estos estudios podrían condensarse en el análisis con adátomos para la electrooxidación de ácido fórmico y en el valor obtenido de carga total de un electrodo recubierto con CO para los tres planos base de platino. Este dato podría emplearse en la electródica interfacial ayudar a la electrocatalisis de diversas reacciones, incluidas las pilas de combustible.

La experimentación con ambos tipos de electrodo implica un procedimiento de trabajo establecido y exhaustivo debido a la alta sensibilidad a las impurezas incluso a nivel de trazas, principalmente del platino. Gracias al desarrollo de J. Clavilier³² del conocido como tratamiento a la llama o "*flame annealing*"³³ es posible aumentar la movilidad superficial de los átomos pero sin alcanzar la temperatura de fusión de los metales. De esta forma gracias a las propiedades catalíticas se eliminan las impurezas y se alcanzan las posiciones de equilibrio, produciéndose el reordenamiento de la capa superficial de átomos y disminuyéndose el número de defectos presentes. El segundo paso del tratamiento, en el caso del platino estriba, en enfriar el electrodo en una atmósfera reductora. Este sistema consiguió estandarizar el trabajo con este tipo de electrodos y eliminar la necesidad de utilizar sistemas de ultra alto vacío (UHV) que resultan costosos y de difícil aplicación.

Además el elevado poder catalítico de estas superficies *limpias* y *ordenadas* de los electrodos metálicos implica que el procedimiento de trabajo debe llevarse a cabo mediante compuestos de alta pureza tanto en gases como en reactivos ya que de otra forma podría interactuar con los contaminantes interfiriendo en la señal registrada.

Otra de las propiedades que más interesan en electroquímica interfacial y que permitirá caracterizar la interfase electrodo-electrolito y definir a estos electrodos a lo largo de esta tesis será el potencial de carga cero (*potential of zero charge*, pzc). Este potencial se puede definir como el potencial al cual no existe exceso de carga en la superficie electródica. A potenciales

superiores, la superficie tendría carga positiva y a potenciales inferiores estaría cargada negativamente. Es una propiedad electroquímica que puede asimilarse a la función de trabajo de un metal en ultra alto vacío (UHV), ya que ambos parámetros son dependientes del ordenamiento superficial.

Cuando en el mecanismo de reacción existen procesos de adsorción y no es posible llegar a separar la carga debida a procesos farádicos, asociados a estos procesos de adsorción rápidos, de la asociada a doble capa es necesario tener en cuenta otros parámetros para definirlos. De esta forma, para los metales con procesos de adsorción se pueden definir dos tipos de potenciales de carga cero, el de carga total (*potential of zero total charge*, pztc) y el de carga libre (*potential of zero free charge* pzfc). La carga total incluye la carga libre más la carga debida a la adsorción. Desde un punto de vista macroscópico se puede determinar la carga total mientras que la carga libre se determinaría a partir de medidas estructurales e indirectas. Para obtener el valor del primer potencial, el pztc, se utilizará a lo largo de la tesis procedimiento denominado desplazamiento de CO.

Una vez explicados estos conceptos básicos se procede a analizar el contenido y estructura de la presente tesis doctoral que consta de siete capítulos estructurados de la siguiente manera:

- Un **primer capítulo**, denominado Introducción, en el cual se realizará una breve y básica descripción de las reacciones que se estudiarán en este trabajo analizando los mecanismos de reacción y el comportamiento en la electrocatálisis.
 - En el **segundo capítulo**, titulado Experimental, donde se describirán las diferentes técnicas experimentales empleadas así como los conceptos necesarios y principios básicos precisos para el desarrollo de este trabajo. También se analizará la síntesis, comportamiento y metodologías relacionadas con los estudios de electrodos monocristalinos de diferente naturaleza metálica.
 - En el **capítulo 3** se estudiará la *electrooxidación del ácido fórmico mediante la modificación superficial por adsorción irreversible* con adátomos metálicos de arsénico, antimonio y bismuto sobre electrodos monocristalinos de Pt(110) en medio ácido H₂SO₄ 0.5M. Inicialmente se caracterizó la variación del perfil voltamétrico del sustrato en función del grado de recubrimiento así como de la naturaleza del adátomo. También se estudió la zona de estabilidad de ambos adátomos limitando el potencial a 0.7 V en el caso del arsénico y a 0.6 V
-

en el caso del antimonio. Tanto en el caso del arsénico como del antimonio se observó una disminución de la zona de adsorción de hidrógeno proporcional al grado de recubrimiento de adátomo. En la voltametría del arsénico una segunda región (entre 0.3 y 0.7 V) ve modificada su morfología en función del bloqueo superficial ya que a valores intermedios del recubrimientos medios aparecen dos picos a 0.56 y 0.66 V en el barrido positivo y una onda poco definida en el barrido negativo, mientras que con mayores cantidades de adátomo se visualiza un tercer pico a 0.42 V. Mediante estudios de desorción se intentó analizar la relación de los picos voltamétricos. Integrandos las cargas correspondientes a cada uno de los picos (0.42 y 0.56 V) y representándolas frente al nivel de recubrimiento de adátomo se obtuvo una relación lineal, lo que indica que la estequiometría se mantiene con el recubrimiento. El rango de potencial de estabilidad de este adátomo en superficie es mucho menor que en el caso del arsénico. En el caso de la adsorción irreversible de antimonio en la superficie de Pt(110) se observa en el perfil voltamétrico una serie de contribuciones que incrementan conforme el pico de adsorción de hidrógeno disminuye, es decir, conforme aumenta el bloqueo de la superficie por adsorción del adátomo. El mayor pico se observa a 0.7 V aunque también aparece una zona a 0.55 V que solo será visible a valores de recubrimiento elevado. En el caso del antimonio la relación de cargas de adátomo frente al platino sin modificar no fue lineal.

Una vez analizado el comportamiento del adátomo con el sustrato se hicieron estudios de electrocatálisis de ácido fórmico con estos electrodos. Inicialmente se estudió el comportamiento de la especie electroactiva únicamente con el sustrato observando la existencia de histéresis. Al estudiar la reacción con electrodos modificados superficialmente se obtienen corrientes superiores que las obtenidas con Pt(110) y además estas corrientes aumentan proporcionalmente con el recubrimiento de adátomo. Siendo este comportamiento diferente al observado en sistemas más densamente empaquetados (Pt(111) y Pt(100)). Por tanto, incluso a altos recubrimientos de arsénico, el anión formiato de la disolución es capaz de alcanzar los sitios libres de platino en la superficie y reaccionar produciendo la oxidación de ácido fórmico. El antimonio presenta un comportamiento similar al del arsénico obteniéndose, en este caso, densidades de corriente superiores incluso en superficies completamente bloqueadas. Además se produce un desplazamiento del pico de oxidación hacia valores menos positivos.

Por tanto al introducir modificadores, con la geometría adecuada, se evita la presencia de dominios grandes en superficie evitando la vía del CO y aumentando la velocidad de la reacción directa. Por lo que la presencia de adátomos aumenta la velocidad de oxidación del ácido fórmico.

Finalmente el estudio se completó con la oxidación del ácido fórmico sobre electrodos modificados con bismuto. Con el fin de contrastar la metodología empleada con arsénico y antimonio se repitió el proceso con bismuto corroborando sus resultados en la bibliografía.

Comparando los tres adátomos se comprueba que la mayor densidad de corriente corresponde con el sistema Pt(110)/Sb, aunque el bismuto se muestra como el adátomo más catalítico a potenciales bajos en el barrido positivo.

Estos resultados vienen avalados por la publicación en una revista científica (Fundamental Aspects of HCOOH Oxidation at Platinum Single Crystal Surfaces with Basal Orientations and Modified by Irreversibly Adsorbed Adatoms). Journal of Solid State Electrochemistry 2014, 18, 1181-1193).

- En el **capítulo 4** se analizará inicialmente la *oxidación de la hidracina en medio ácido* pero con distintos electrolito soporte (H_2SO_4 0.5 M y HClO_4 0.1 M) sobre electrodos monocristalinos de Pt(111) y Pt(100). Se analiza el perfil voltamétrico de la especie electroactiva en medio ácido observándose dos zonas características. La primera en la región de potenciales $E < 0.3\text{V}$ relacionada con procesos de adsorción de la molécula electroactiva que bloquean sitios en superficie interfiriendo en la región de adsorción/desorción de hidrógeno. En la región de potenciales altos se observa una corriente limite controlada por el transporte de materia. Al comparar el comportamiento en ambos electrolitos ácidos se comprueba que la adsorción específica del sulfato compite con la adsorción de hidracina modificando su proceso de adsorción, así como su geometría. De esta forma las densidades de corriente en la oxidación de la hidracina son mayores para los electrodos Pt(111) y Pt(100) en el caso de ácido perclórico frente al ácido sulfúrico. En medio ácido la adsorción de hidracina en superficie se produce a 0.2 V en forma de catión hidracinio (N_2H_5^+)³⁴ (adsorción oxidativa).

En la segunda parte del capítulo se estudiará cómo afectan los procesos competitivos a la electrocatálisis de la hidracina. Al adicionar tanto hidracina como cloruros en el medio en concentraciones crecientes y analizar el comportamiento del proceso de adsorción se ha observado que los cambios en los picos son semejantes en ambos casos, ya que con la adición de cloruros el inicio de la reacción de oxidación de la especie electroactiva se desplaza a potenciales más positivos mientras que a concentraciones crecientes de hidracina disminuye el potencial. Además, al aumentar ambas concentraciones, los picos asociados a los procesos de adsorción se desplazan a potenciales más negativos.

En el tercera parte del capítulo se intentará determinar el origen de los picos que aparecen a bajos potenciales en presencia y ausencia de cloruro. El análisis de los procesos que tienen

lugar se realizará a partir del potencial de carga cero total, ya que al aumentar el potencial hacia valores más positivos que el pztc, el hidrógeno se desorbe y se produce la reacción de oxidación de la hidracina, mientras que a potenciales más negativos que el pztc se produce una adsorción reductiva del protón a hidrógeno atómico adsorbido.

Finalmente se variará el pH del medio modificando las concentraciones HClO_4 y KClO_4 ya que, al variar el pH, afecta a la competitividad entre especies, al disminuir el pH este efecto aumenta. En el caso del Pt(100) se produce un cambio significativo en el perfil mientras que en el electrodo Pt(111) se produce un desplazamiento del pico.

Por tanto se podría concluir que aunque existe una co-adsorción entre el cloruro adsorbido y las especies derivadas de la hidracina formando un par iónico ($\text{Cl}^-/\text{NHNH}_3^+$). Este comportamiento no comporta un incremento de la catálisis. Sin embargo el cloruro co-adsorbido sí que evita la formación el producto final (N_2) ya que impide la adsorción de la hidracina en la geometría adecuada produciendo un aumento del sobrepotencial.

Estos resultados vienen avalados por la publicación en una revista científica *The Role of Adsorption in the Electrocatalysis of Hydrazine on Platinum Electrodes*. *Chemelectrochem* 2017, 4, 1130-1134).

- En el **capítulo 5** se analizará cinética de la *oxidación y reducción del peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro analizando el efecto del pH*.

En primer lugar, se realizará una pequeña descripción de la voltametría característica de los electrodos de oro en las disoluciones de trabajo, analizando el papel del tampón fluoruro en los perfiles de los electrodos de oro frente al ácido perclórico. En este caso aunque ninguna de las dos especies presenta adsorción específica, los únicos cambios aparentes pueden atribuirse a la elevada electronegatividad del anión fluoruro que permite una orientación de las moléculas de solvatación interfiriendo la reacción principal.

Posteriormente se mostrarán los resultados obtenidos al adicionar peróxido de hidrógeno en disolución y se analizarán los datos obtenidos para las reacciones de oxidación y reducción de H_2O_2 a diferentes pH. El análisis voltamétrico se realizó tanto en voltametría estática como mediante electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD)³⁵. En el primer caso tanto la oxidación como la reducción presentan el mismo orden de actividad para los diferentes ordenamientos superficiales $\text{Au}(100) > \text{Au}(110) > \text{Au}(111)$. Además se produce en una región de potencial en la que existe competencia tanto de OH como de aniones por la adsorción en superficie. Al realizar las medidas a diferentes velocidades de barrido el comportamiento de la electroactividad del peróxido de hidrógeno difiere significativamente en ambos medios de

reacción. Al estar controlada por transferencia de materia la corriente aumenta hasta alcanzar el valor de la corriente límite (j_{lim}), a partir de este valor los comportamientos de ambas disoluciones divergen. A pH=4.1 (NaF/HClO₄) la corriente disminuye significativamente produciendo un pico negativo que aumenta con la velocidad de rotación. Esta corriente aumenta al incrementarse el potencial hasta el final del ciclo voltamétrico. En el caso del HClO₄ el valor de corriente límite se mantiene prácticamente constante hasta el final del límite de potencial. En ambos casos, al comenzar el ciclo negativo, tal y como se había observado ciclando hasta un límite de potencial de 1.2 V, se inhibe la HPOR.

Posteriormente se analiza el estudio realizado a nivel cinético de ambas reacciones en función del pH. Cabe destacar que la reducción de peróxido de hidrógeno se desplaza a potenciales más positivos conforme aumenta el pH y siendo mayor en el caso del Au(110). Además existe un incremento de las pendientes de Tafel con el pH para todos los planos. Parece que el bloqueo de la superficie que genera diferente comportamiento en los planos cristalográficos se debe a las diferencias en la adsorción de OH y los aniones. En el caso de la oxidación, según las pendientes de Tafel, la etapa limitante de la velocidad será aquella en la que el peróxido reacciona OH adsorbido ya que su constante de velocidad disminuye principalmente debido a que la superficie se encuentra bloqueada por la presencia de especies adsorbidas como OH, aniones o sus capas de hidratación³⁶⁻³⁷

Finalmente se examinará la inhibición producida por los óxidos presentes en la superficie de los electrodos de oro en la oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno. De esta forma, para el caso de la HPOR el perfil voltamétrico varía con la ventana de potencial aplicado, principalmente con el límite de potencial superior, el cual determinará si la oxidación de la superficie se produce aunque también con la velocidad de barrido y con el estado en el que se encuentra la superficie electródica tras los ciclos de potencial aplicados. Por tanto se ha relacionado la inhibición de la oxidación del peróxido de hidrógeno por parte de los óxidos superficiales.

Estos resultados vienen avalados por la publicación en una revista científica (Electrocatalytic Oxidation and Reduction of H₂O₂ on Au Single Crystals. Russ. J. Electrochem. 2017, 53, 1029-1041).

- En el **capítulo 6** se determinará la densidad de carga del electrodo recubierto con CO permitiendo determinar la carga total del electrodo de platino.

Inicialmente se define la nueva técnica a emplear en este capítulo denominada impinging jet flow system. Mediante este procedimiento experimental se podrá recubrir superficie de un electrodo de Pt(hkl) con una disolución saturada en CO aplicando diferentes valores de

potencial. En este caso se estudiarán tanto planos base como superficies escalonadas de terraza (111) y escalón (100) de diferente longitud. Con el fin de recubrir el electrodo el sistema permite inyectar cierta cantidad de disolución en volumen y flujo controlado directamente sobre la superficie del electrodo. En este caso durante la formación del menisco se aplicará un potencial y se medirá la corriente alcanzada. Todas las transitorias muestran valores negativos de manera que la carga superficial es negativa y que el pzc de la superficie recubierta por CO debe tener un valor más positivo. Se observa que la carga de la transitoria disminuye al aumentar el potencial de dosificación. Posteriormente se oxida el CO en superficie y se integra la carga del pico obtenido. El orden de reactividad observado para los planos de base es (110) > Pt(100) > Pt(111)³⁸⁻³⁹. Para las superficies escalonadas, el potencial de pico para la oxidación de CO disminuye con la densidad de sitios de escalón⁴⁰.

Hay que destacar los resultados obtenidos en el caso del Pt(110) ya que se han encontrado diferencias significativas en función del enfriamiento realizado en el pretratamiento del electrodo pudiendo realizarse en atmósfera reductora (H₂/Ar) o bien en atmósfera de CO. Al realizar la voltametría con un enfriamiento en CO a circuito abierto no solo se incrementa el par de picos a 0.14 V que se observan cuando se realiza el enfriamiento con H₂/Ar, sino que se existen hasta un total de seis picos en el barrido positivo y negativo⁴¹.

Finalmente se ha calculado la carga total de un electrodo recubierto con CO pudiendo establecer el valor de potencial el de carga cero (pzc) de los electrodos. Para el Pt(111) el resultado obtenido es de 1.05 V, mientras que 0.91 V y 0.79 V son los valores alcanzados para Pt(100) y Pt(110). Gracias a la relación establecida entre esta variable y la función de trabajo se han comparado los órdenes de magnitud de los incrementos para los planos base respecto al Pt(111), obteniendo resultados semejantes en proporción. Al estudiar superficies escalonadas en función de la densidad de escalón existen dos tendencias claras en el valor del potencial de carga cero. Para electrodos con $n < 15$ el potencial aumenta con la densidad de escalón pero para superficies con $n > 20$ el pzc disminuye linealmente con la longitud de la terraza.

- En el **capítulo 7** se estudia la *electrooxidación del monóxido de carbono en electrodos de oro a diferentes pH* estudiando el efecto de la estructura superficial.

En este último capítulo se empleará la técnica de impinging jet flow system para dosificar un caudal controlado en flujo y volumen que permita estudiar la oxidación de CO. Gracias al procedimiento de trabajo se pudieron realizar medidas experimentales dosificando disoluciones con proporciones de CO /Ar así como a diferentes velocidades de flujo. Además este estudio sirvió para afianzar el proyecto que suponía la implantación del sistema de

impinging, ya que permitió corroborar que la configuración propuesta era capaz de cumplir con las ecuaciones teóricas de este tipo de sistemas hidrodinámicos obteniéndose, de este modo por ejemplo, corrientes límite proporcionales a la velocidad de flujo.

En este capítulo, al analizar el comportamiento voltamétrico se comprobó que la electrooxidación de CO sobre los electrodos monocristalinos de oro es una reacción que depende del ordenamiento superficial. El orden de reacción obtenido en el caso del HClO₄ es de Au(111) < Au(100) < Au(110) < Au(311) < Au(311) < Au(210). Los electrodos con sitios (110) bien en terraza o bien en escalón se concluye que son los más activos para este tipo de reacción. También se pudo observar que las mayores corrientes límite, y por tanto la mayor actividad electrocatalítica se obtenía con estos electrodos en ácido perclórico. A otros valores de pH ácido (1.2 < pH < 4) la corriente límite siempre era inferior al valor obtenido a pH = 1.2 (HClO₄) pero también permanecía muy similar entre estos diferentes valores de pH.

Dos estudios cinéticos fundamentales en lo que respecta al mecanismo se realizaron con estos datos, por un lado un cálculo para conocer el orden de reacción y por otro la obtención de pendientes de Tafel.

Del tratamiento de estas curvas a distintos flujos podrá realizarse un análisis de Koutecky Levich pero adaptado a las condiciones de trabajo de la voltametría con sistemas hidrodinámicos típicos del configuración de impinging jet system (la corriente empleada no podrá ser mayor a la mitad de la corriente límite⁴²). A partir de las constantes cinéticas obtenidas se calcula las pendientes de Tafel cuyo valor aproximado de 120 mV dec⁻¹ está en sintonía con la etapa lenta del mecanismo de reacción de la oxidación de CO que implica, la reacción del CO adsorbido para dar una estructura compleja que según algunos autores es COOH_{ads}⁴³ y según otros HOCO_{ads}⁻⁴⁴. En el caso del Au(111) se han obtenido pendientes de Tafel ligeramente superiores.

Finalmente se analizó el orden de reacción a partir de los datos obtenidos al hacer fluir hacia el electrodo disoluciones con diferente proporción CO/Ar. Suponiendo que la concentración de CO es posible relacionarla con la corriente límite y representando el logaritmo de este valor, a un potencial dado para las diferentes concentraciones de CO, frente al valor de la constante cinética que se encuentra a potenciales bajos, se puede obtener el orden de reacción para los electrodos propuestos en este trabajo. Para el Au(110) a los diferentes pH analizados y para el Au(100) el valor alcanzado es de $m = 1$ para el orden de reacción en las proximidades del potencial al que comienza la oxidación de CO. Además, para potenciales algo superiores al inicio de la reacción pero en todos los pH, este valor es próximo a $m > 1$, y por tanto el orden

de reacción de la oxidación de CO aumenta. En el caso del Au(111) se obtuvieron valores de $m < 1$ para el orden de reacción pero con consistentes con los descritos en la bibliografía.

En este trabajo gracias al uso de disoluciones tamponadas con especies sin adsorción específica se pudo registrar el comportamiento de estos sistemas en un rango entre $1.2 < \text{pH} < 4$ sin interferencia del electrolito. En la bibliografía previa empleando disoluciones reguladoras en las que se adsorbía específicamente alguno de los componentes existía un tramo en el rango de pH en el cual no era posible analizar el comportamiento del orden de reacción.

- Finalmente, y para concluir este documento habrá un capítulo final en el que hará un sumario de las conclusiones que se han alcanzado en este trabajo a lo largo de los diferentes capítulos y trabajos recopilados en esta tesis doctoral.

Conclusión

En esta síntesis se han resumido los resultados y conclusiones más destacables de cada uno de los capítulos de la tesis doctoral que ha centrado su estudio en la electrocatálisis de diversas reacciones relacionadas con las pilas de combustible. Este análisis se ha realizado desde un punto de vista de la electroquímica interfacial aprovechando las características que proporcionan los electrodos monocristalinos a través de su estructura superficial.

Bibliografía

1. Schmickler, W., *Interfacial Electrochemistry*; Oxford University Press: New York, 1996.
2. Briega-Martos, V.; Costa-Figueiredo, M.; Orts, J. M.; Rodes, A.; Koper, M. T. M.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Acetonitrile Adsorption on Pt Single Crystal Electrodes and Its Effect on the Oxygen Reduction Reaction in Acidic and Alkaline Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. C* 2019, 10.1021/acs.jpcc.8b10690.
3. Rizo, R.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Oxygen Reduction Reaction on Stepped Platinum Surfaces in Alkaline Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 15416-15425.
4. Colmati, F.; Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Berna, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Surface Structure Effects on the Electrochemical Oxidation of Ethanol on Platinum Single Crystal Electrodes. *Faraday Discuss.* 2008, 140, 379-97; discussion 417-37.
5. Busó-Rogero, C.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Ethanol Oxidation on Pt Single-Crystal Electrodes: Surface-Structure Effects in Alkaline Medium. *ChemPhysChem* 2014, 15, 2019-2028.
6. Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondón, J. V.; Busó-Rogero, C.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Formic Acid Oxidation on Platinum Electrodes: A Detailed Mechanism Supported by Experiments and Calculations on Well-Defined Surfaces. *Journal of Materials Chemistry A* 2017, 5, 21773-21784.
7. Hughes, M. D.; Xu, Y.-J.; Jenkins, P.; McMorn, P.; Landon, P.; Enache, D. I.; Carley, A. F.; Attard, G. A.; Hutchings, G. J.; King, F., et al., Tunable Gold Catalysts for Selective Hydrocarbon Oxidation under Mild Conditions. *Nature* 2005, 437, 1132-1135.
8. Hernández, J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Methanol Oxidation on Gold Nanoparticles in Alkaline Media: Unusual Electrocatalytic Activity. *Electrochim. Acta* 2006, 52, 1662-1669.
9. Chang, S. C.; Ho, Y.; Weaver, M. J., Applications of Real-Time Ftir Spectroscopy to the Elucidation of Complex Electroorganic Pathways: Electrooxidation of Ethylene Glycol on Gold, Platinum, and Nickel in Alkaline Solution. *Journal of the American Chemical Society* 1991, 113, 9506-9513.
10. Haruta, M., Gold Rush. *Nature* 2005, 437, 1098-1099.
11. Hernández, J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Electrochemistry of Shape-Controlled Catalysts: Oxygen Reduction Reaction on Cubic Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14078-14083.

12. Coowar, F. A.; Vitins, G.; Mepsted, G. O.; Waring, S. C.; Horsfall, J. A., Electrochemical Oxidation of Borohydride at Nano-Gold-Based Electrodes: Application in Direct Borohydride Fuel Cells. *Journal of Power Sources* 2008, 175, 317-324.
 13. Mirkin, M. V.; Yang, H.; Bard, A. J., Borohydride Oxidation at a Gold Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* 1992, 139, 2212-2217.
 14. Rodriguez, P.; Kwon, Y.; Koper, M. T. M., The Promoting Effect of Adsorbed Carbon Monoxide on the Oxidation of Alcohols on a Gold Catalyst. *Nature Chemistry* 2012, 4, 177-182.
 15. Tremiliosi-Filho, G.; Gonzalez, E. R.; Motheo, A. J.; Belgsir, E. M.; Leger, J. M.; Lamy, C., Electrooxidation of Ethanol on Gold - Analysis of the Reaction- Products and Mechanism. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 444, 31-39.
 16. Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M., Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts. *Science* 2003, 301, 935-938.
 17. Adzić, R. R.; Marković, N. M.; Vešović, V. B., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen Reduction on the Au (100) Single Crystal Electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 1984, 165, 105-120.
 18. Marković, N. M.; Adzić, R. R.; Vešović, V. B., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen Reduction on the Gold Single Crystal Electrodes with (110) and (111) Orientations. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* 1984, 165, 121-133.
 19. Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Arenz, M.; Markovic, N. M.; Ross, J. P. N., Oxygen Electrocatalysis in Alkaline Electrolyte: Pt(Hkl), Au(Hkl) and the Effect of Pd-Modification. *Electrochim. Acta* 2002, 47, 3765-3776.
 20. Kwon, Y.; Lai, S. C. S.; Rodriguez, P.; Koper, M. T. M., Electrocatalytic Oxidation of Alcohols on Gold in Alkaline Media: Base or Gold Catalysis? *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6914-6917.
 21. Kwon, Y.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M., Mechanism of the Catalytic Oxidation of Glycerol on Polycrystalline Gold and Platinum Electrodes. *ChemCatChem* 2011, 3, 1176-1185.
 22. Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W. D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U., When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry A* 1999, 103, 9573-9578.
 23. Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K., On the Origin of the Catalytic Activity of Gold Nanoparticles for Low-Temperature Co Oxidation. *Journal of Catalysis* 2004, 223, 232-235.
-

24. Haruta, M., When Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record* 2003, 3, 75-87.
 25. Grisel, R.; Weststrate, K.-J.; Gluhoi, A.; Nieuwenhuys, B. E., Catalysis by Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin* 2002, 35, 39-45.
 26. Takei, T.; Iguchi, N.; Haruta, M., Support Effect in the Gas Phase Oxidation of Ethanol over Nanoparticulate Gold Catalysts. *New Journal of Chemistry* 2011, 35, 2227-2233.
 27. Hutchings, G. J.; Hall, M. S.; Carley, A. F.; Landon, P.; Solsona, B. E.; Kiely, C. J.; Herzing, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Overweg, A., et al., Role of Gold Cations in the Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Iron Oxide-Supported Gold. *Journal of Catalysis* 2006, 242, 71-81.
 28. Hutchings, G. J.; Brust, M.; Schmidbaur, H., Gold—an Introductory Perspective. *Chemical Society Reviews* 2008, 37, 1759-1765.
 29. Choudhary, T. V.; Goodman, D. W., Catalytically Active Gold: The Role of Cluster Morphology. *Applied Catalysis A: General* 2005, 291, 32-36.
 30. Haruta, M.; Tsubota, S.; Ueda, A.; Sakurai, H., Synergism in the Catalysis of Supported Gold. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Inui, T.; Fujimoto, K.; Uchijima, T.; Masai, M., Eds. Elsevier: 1993; Vol. 77, pp 45-52.
 31. Haruta, M., Catalysis of Gold Nanoparticles Deposited on Metal Oxides. *CATTECH* 2002, 6, 102-115.
 32. Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R., Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes. *J. Electroanal. Chem.* 1980, 107, 205-209.
 33. Climent, V.; Feliu, J. M., Thirty Years of Platinum Single Crystal Electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2011, 15, 1297-1315.
 34. Alvarez-Ruiz, B.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M., Role of the Metal and Surface Structure in the Electro-Oxidation of Hydrazine in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, D35-D45.
 35. Cahan, B. D.; Villullas, H. M., The Hanging Meniscus Rotating Disk (Hmrd). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1991, 307, 263-268.
 36. Ataka, K.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M., Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 10664-10672.
 37. Ataka, K. I.; Osawa, M., In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions. *Langmuir* 1998, 14, 951-959.
-

38. Herrero, E.; Alvarez, B.; Feliu, J. M.; Blais, S.; Radovic-Hrapovic, Z.; Jerkiewicz, G., Temperature Dependence of the Coads Oxidation Process on Pt(111) Pt(100), and Pt(110) Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2004, *567*, 139-149.
39. Herrero, E.; Feliu, J. M., Kinetics at Single Crystal Electrodes. In *Electrochemical Science for a Sustainable Society: A Tribute to John O'm Bockris*, Uosaki, K., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 113-146.
40. Farias, M. J. S.; Camara, G. A.; Feliu, J. M., Understanding the Co Preoxidation and the Intrinsic Catalytic Activity of Step Sites in Stepped Pt Surfaces in Acidic Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015, *119*, 20272-20282.
41. Attard, G. A.; Brew, A., Cyclic Voltammetry and Oxygen Reduction Activity of the Pt{1 1 0}-(1 × 1) Surface. *J. Electroanal. Chem.* 2015, *747*, 123-129.
42. Albery, W. J., The Current Distribution on a Wall-Jet Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 1985, *191*, 1-13.
43. Rodriguez, P.; Koverga, A. A.; Koper, M. T. M., Carbon Monoxide as a Promoter for Its Own Oxidation on a Gold Electrode. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2010, *49*, 1241-1243.
44. Kita, H.; Nakajima, H.; Kimitaka, H., Electrochemical Oxidation of Co on Au in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1985, *190*, 141-156.



Capítulo I

Introducción

Universitat d'Alicant
Universidad de Alicante

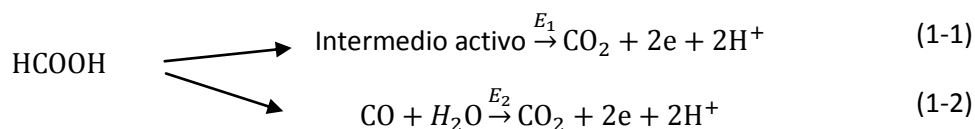
Capítulo 1. Introducción

Electrooxidación de ácido fórmico

El estudio del comportamiento de la oxidación de ácido fórmico (FAO) sobre electrodos de platino se ha considerado una reacción modelo de la cual partir para llevar a cabo estudios sobre combustibles orgánicos que presentan mecanismos de oxidación más complejos. Durante años se ha estudiado el proceso de la FAO con el fin de mejorar su actividad tanto en sus diferentes aplicaciones prácticas, no solo como combustible propiamente, sino como base para el análisis de la electrocatálisis de otras moléculas más complejas también empleadas en celdas de combustible. Para lograr el incremento de su electrocatálisis se han realizado diferentes análisis tanto de los parámetros cinéticos como de las etapas determinantes de este mecanismo de reacción.

La oxidación del ácido fórmico tiene un comportamiento denominado mecanismo de doble vía, presente en las reacciones de combustibles orgánicos. Este modelo fue inicialmente planteado por Capon y Parsons¹ y ratificado posteriormente empleando la técnica de DEMS². Consiste en un proceso bieletrónico que transcurre por un mecanismo de reacciones paralelas³⁻⁴. En la primera vía (1-1) el ácido fórmico se adsorbe formando el intermedio activo que, mediante oxidación directa a potenciales relativamente bajos (E_1), permite obtener el producto deseado (CO_2). Este camino se denomina vía del intermedio activo. La naturaleza de este reactivo intermedio ha sido ampliamente estudiada en diferentes trabajos y aunque todavía no existe consenso al respecto⁵⁻⁷ parece empezar a vislumbrarse el formiato como posible responsable⁸⁻⁹. Recientes estudios han detallado este mecanismo concluyendo que el intermedio de reacción es el formiato adsorbido monodentado. Este intermedio puede sufrir una transición hacia una forma bidentada más estable que bloquea la reacción. La especie monodentada se ve favorecida mediante la adsorción de otras especies en superficie¹⁰⁻¹¹.

En el segundo camino de reacción (1-2) también se obtiene el mismo producto, pero a través de un paso de deshidratación química con pérdida de oxígeno y formación de un intermedio de reacción. El segundo producto intermedio fue identificado mediante espectroscopia IR como CO adsorbido¹²⁻¹³. Esta molécula presenta una fuerte adsorción sobre los electrodos de platino, bloqueando los sitios en superficie y actuando como veneno inhibiendo la reacción principal. Finalmente a altos potenciales el CO se oxida a CO_2 mediante el paso más complicado de la reacción, la transferencia de un átomo de oxígeno al carbono. En este proceso es necesario tener en cuenta que $E_2 > E_1$. El mecanismo se resumen en:



Con el fin de mejorar su rendimiento para emplearlo en celdas de combustible sería necesario incrementar la actividad de la vía del intermedio activo y a su vez bloquear la formación del veneno.

- Comportamiento de la FAO sobre las superficies monocristalinas de platino

La reacción de oxidación presenta uno de sus mayores rendimientos sobre platino, debido a su elevada actividad catalítica, por lo que ha sido ampliamente estudiado¹⁴⁻²⁰. En general su voltametría muestra un perfil muy característico observándose en todos los casos una histéresis distintiva (Figura 1-1). Ésta se define por una diferencia entre la corriente de los ciclos positivo y negativo debida a la formación de CO en este mecanismo de reacción. Al disociarse el ácido fórmico se genera CO que se adsorbe sobre la superficie (1-2). Este proceso tiene lugar a potenciales bajos y el CO permanece en superficie hasta aproximadamente 0.7 V. En este rango de potencial se produce la oxidación a través del intermedio activo pero, al estar bloqueada la superficie, su corriente es baja. En el ciclo negativo, tras producirse la oxidación de CO a potenciales superiores a 0.7 V, su concentración en superficie será más baja (o incluso nula) incrementándose los sitios libres y por tanto la corriente respecto al ciclo positivo.

A pesar de este elemento común en la voltametría, su perfil general y comportamiento para ambas vías de reacción²¹⁻²² dependen de la orientación del electrocatalizador de platino empleado por lo que esta reacción es sensible a la superficie del electrodo²³⁻²⁴. El electrodo de Pt(100) es el que presenta la mayor actividad para ambas vías de reacción mientras que el Pt(111) es el monocristal menos activo. Algunas investigaciones han concluido que la formación de CO sobre el Pt(111) es debida a la presencia de defectos superficiales^{19, 25-27} produciendo mayor actividad en superficies escalonadas (111) e incluso planos (100) frente a una superficie ideal sin defectos¹¹. Estudios recientes de DFT (density functional theory) han relacionado esta diferente actividad para la formación de CO entre el electrodo de Pt(111) y Pt(100) por la distinta interacción de las especies intermedias (H_{ads} y OH_{ads}) que resultan de la ruptura de los enlaces C-H y C-OH para producir CO^{10} . Si existe una zona de potenciales en las que ambas coexisten, como pasa en el pztc para el Pt(100) y Pt(110), la formación de CO será posible, pero, si la adsorción tiene lugar a potenciales muy distintos, como en el Pt(111), la reacción no se producirá,¹¹.

A pesar de que la actividad de ambas rutas parece seguir el mismo orden con la estructura superficial, el mecanismo difiere ya que las dos rutas requieren diferentes tipos de sitio en superficie afectando su bloqueo en mayor proporción a la vía del intermedio venenoso²⁸⁻²⁹. A tenor de los resultados obtenidos la reacción de formación de la molécula de CO sobre el platino precisaría, al menos, dos sitios contiguos libres (*ensemble*). El bloqueo de sitios determinados puede inhibir una de las vías paralelas de la reacción sin disminuir la electroactividad de la superficie para la reacción principal, por tanto pueden afectar a cada una de estas dos reacciones paralelas del mecanismo de reacción de forma independiente. Este bloqueo, que evitaría la vía el intermedio venenoso, puede llevarse a cabo mediante modificadores superficiales. Existen varios tipos de modificadores superficiales. Podrían emplearse compuestos intermetálicos³⁰⁻³² o las aleaciones, ya que limitarían los sitios en superficie, pero controlar su composición o la recuperación a las condiciones iniciales en electrodos de trabajo implicaría el uso de técnicas complejas. Otras modificaciones, de preparación y eliminación sencilla, que no afecta a los electrodos a nivel estructural son los depósitos metálicos. Se pueden preparar a nivel de submonocapa¹⁴⁻¹⁶, monocapa³³ o multicapa además de su fácil eliminación. Estos depósitos precisan mantener la estabilidad en el rango de potencial de trabajo por lo que la adsorción se realizará en condiciones de adsorción irreversible³⁴⁻³⁵ a potencial abierto y no mediante depósitos a potencial controlado (UPD)³⁶⁻³⁷ cuya composición es función del potencial de trabajo. En estas condiciones el depósito es estable incluso en ausencia de la especie precursora en disolución. La modificación de la electroactividad por la presencia de estas especies bimetalicas puede clasificarse en tres diferentes efectos tal y como inicialmente anticipo Motoo³⁸⁻⁴⁰ y posteriormente ratificaron otros autores⁴¹⁻⁴³. El primero sería un efecto electrónico ya que se alteran las propiedades electrónicas⁴⁴ del sustrato metálico modificando las energías de enlace y de adsorción. En segundo lugar también es posible producir el denominado efecto de tercer cuerpo donde, el depósito metálico bloquea un determinado tipo de sitio de adsorción. Un modificador superficial de este tipo permitiría inhibir la reacción de deshidratación en este proceso. Finalmente existe un tercer efecto en el que se produce una catálisis bifuncional donde, gracias al adátomo, se genera un sitio de adsorción que facilita la adsorción de un reactivo intermedio necesario sin bloquear los sitios libres necesarios para la especie electroactiva. En el caso de la oxidación de ácido fórmico en estos sitios, se adsorbería oxígeno a un potencial menor que sobre Pt, proporcionando la oxidación del carbono necesaria para obtener como producto final CO₂.

Al ser una reacción sensible al ordenamiento superficial el comportamiento voltamétrico y la electroactividad varían al emplear modificadores superficiales para cada uno de los planos base de los electrodos monocristalinos de platino.

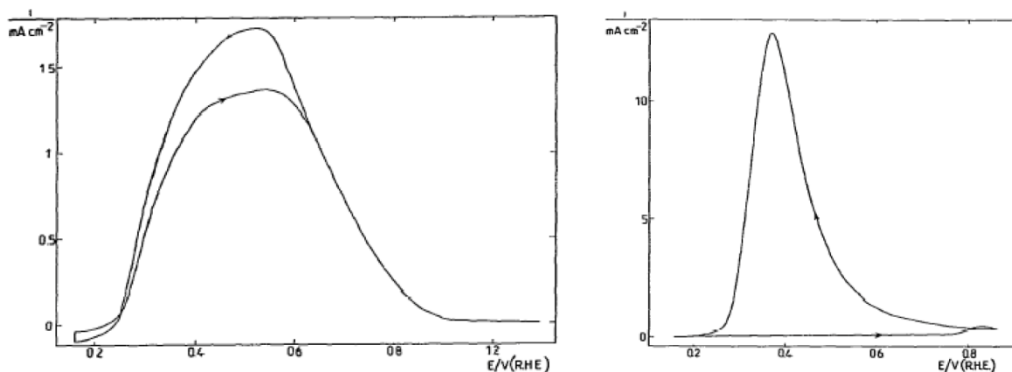


Figura 1-1. Voltametría cíclica de la oxidación de 0.1M de HCOOH en 0.5M H₂SO₄ a 50 mV s⁻¹. a) Pt(111) b) Pt(100). Reproducido de ²³

En el caso del electrodo de Pt(111) la electrocatálisis de ácido fórmico presenta corrientes pequeñas pero similares en ambos barridos, aunque es algo menor en el barrido positivo frente al negativo, debido a la formación de veneno, por lo que se observa una pequeña histéresis (Figura 1-1A). Tal y como desarrollo Lebedeva⁴⁵, una estructura (111) ideal de terraza infinita no sería capaz de oxidar CO ya que los defectos o escalones son los que actúan como iniciadores de la reacción. Por tanto la cantidad de veneno sobre la superficie (111) real será pequeña y menor respecto a las demás orientaciones de planos base²⁵. Este comportamiento también se reproduce con pequeños recubrimientos de adátomo⁴⁶. Sobre esta superficie el proceso está controlado por transferencia de carga, ya que su voltametría no depende de parámetros difusivos puesto que no varía con la rotación del electrodo.

Existe una amplia bibliografía sobre la modificación de la superficie de Pt(111) con un gran número de adátomos pero, en general, en la voltametría la corriente obtenida incrementa con el recubrimiento hasta un cierto valor máximo de concentración de determinados adátomos en superficie a partir del cual la corriente tiende a disminuir^{37, 64-70}. Este comportamiento se ve alterado por diferentes parámetros como la temperatura o la naturaleza del adátomo. Algunos estudios han relacionado la temperatura, y por tanto la energía de activación, con el recubrimiento de los modificadores superficiales disminuyendo conforme θ se incrementa⁸⁻⁹. También la electronegatividad del adátomo utilizado también es un factor del que dependerá su comportamiento^{8, 47}, siendo los menos electronegativos los que permiten obtener mejores resultados. Con el fin de estudiarlo se han realizado diferentes trabajos a nivel teórico. Por

ejemplo mediante cálculos DFT (density functional theory)⁸⁻⁹ de los que se obtuvieron dos conclusiones principales. Por un lado se analizó el efecto de la electronegatividad del adátomo en el sistema Pt(111)/M para la electrooxidación del ácido fórmico observando la importancia de la diferencia de electronegatividades entre el metal adsorbido y el platino. Esta diferencia determinará la carga positiva que el adátomo es capaz de mantener al adsorberse superficialmente llegando incluso a ser proporcionales ambos parámetros. Dado que el formiato como intermedio de reacción se adsorbe más fácilmente cuanto más positiva es la carga retenida por el adátomo implicará que a menor electronegatividad del metal adsorbido mayor actividad para la reacción de oxidación de ácido fórmico. La segunda conclusión importante de estos cálculos fue la configuración de la adsorción de formiato. Esta especie en el caso del Pt(111)/Bi estaría enlazada a cada uno de los metales del compuesto bimetalico actuando por tanto como un sistema de catálisis bifuncional. Inicialmente se genera un enlace entre el adátomo y el oxígeno de formiato. La molécula rota a través del enlace C-O facilitando un acercamiento de los átomos de hidrógeno a la superficie de platino generándose el segundo enlace. Al escindir el H de la molécula se genera el producto de la reacción (CO₂)⁴⁸⁻⁴⁹.

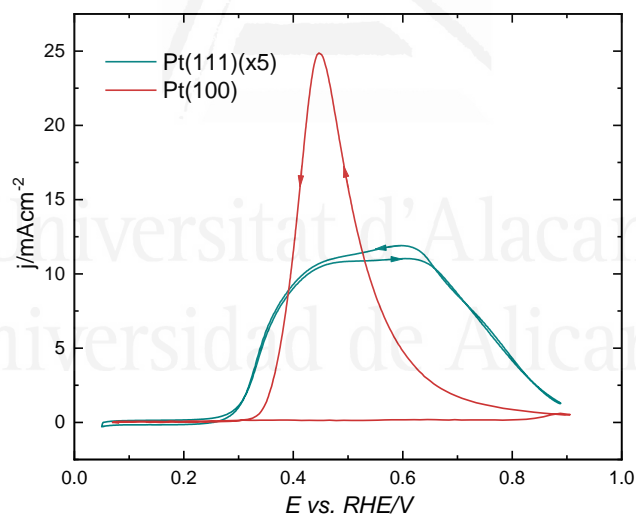


Figura 1-2. Perfil voltamétrico en 0.5M H₂SO₄ + 0.1M HCOOH de Pt(111) ampliado 5 veces y Pt(100). Reproducido de⁵⁰

En el caso del electrodo de Pt(100) se alcanza la mayor actividad respecto a los tres planos base (Figura 1-1B). Tanto en la vía directa como en la formación de veneno presenta mayor actividad que el Pt(111)^{19-20, 25-26, 51} (Figura 1-2). La histéresis entre ciclos es máxima en este electrodo ya que el valor de corriente en el barrido positivo es muy bajo y aumenta significativamente en el barrido negativo. Sobre la superficie se forma el CO a bajos potenciales bloqueando la superficie y alcanzándose valores muy bajos de corriente. Al

incrementar el potencial se oxida el veneno en superficie, permitiendo que se produzca la oxidación del ácido fórmico y, recuperando la corriente su actividad. En el ciclo negativo se alcanzan los valores de más altos de corriente al compararlos con los demás planos base. Se alcanza un valor máximo a aproximadamente 0.5 V.

En recientes estudios se ha observado que la mayor inhibición de la reacción principal por formación de CO tiene lugar a potenciales próximos al potencial de carga cero total (pztc) que es el potencial en el que no existe exceso de carga en la superficie pero considera la carga de adsorción, generalmente de hidrógeno y aniones. En este potencial además, como se ha señalado antes, la formación del CO será máxima^{26, 52-53}.

Cuando se produce la modificación superficial de Pt(100) mediante adátomos adsorbidos irreversiblemente, su comportamiento se asocia al efecto de tercer cuerpo bloqueando los sitios de adsorción para la vía del intermedio venenoso. Sobre esta superficie el depósito de adátomos de Sb presenta una alta actividad. Al aumentar el recubrimiento se incrementa linealmente la cantidad de veneno formado hasta un valor máximo de θ a partir del cual la corriente comienza a disminuir. El mecanismo de este caso es característico del denominado efecto de tercer cuerpo.

Para el electrodo de Pt(110) también existe histéresis (Figura 1-3) aunque menor que en el caso del Pt(100). Al emplearse ventanas de potencial que alcanzan valores de potencial alto por encima del límite de estabilidad de este electrodo se produce una desactivación con el número de ciclos observándose una disminución significativa de corriente entre el primer y segundo ciclo, mucho mayor que en los demás planos base. Este hecho está probablemente relacionado con una alteración de la estructura.

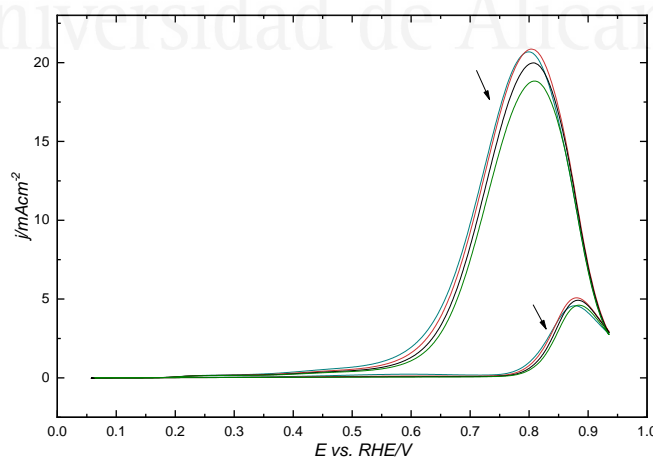


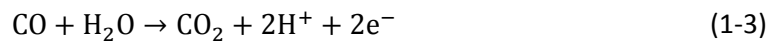
Figura 1-3. Perfil voltamétrico del electrodo Pt(110) con los ciclos en 0.5M H₂SO₄ + 0.1M HCOOH

La actividad de los adátomos adsorbidos sobre esta superficie no ha sido tan estudiada como la de los otros electrodos de platino ante la dificultad de analizar su comportamiento debido al

pequeño rango de estabilidad de este electrodo. Recientes trabajos sobre la modificación superficial⁵⁴ con As o Sb⁵⁰ han demostrado que la actividad se incrementa con el recubrimiento y no disminuye tal y como sucedía en el resto de planos .

1.1. Oxidación de monóxido de carbono

El monóxido de carbono es una molécula pequeña cuya reacción de oxidación implica el intercambio de dos electrones



1.1.1. Monóxido de carbono sobre monocristales de platino

El estudio del comportamiento de la molécula de monóxido de carbono es un tema de enorme interés en investigación aplicada y fundamental. En los estudios electrocatalíticos y electroquímicos la reactividad del CO, tanto la oxidación como la adsorción, se utiliza como modelo o punto de referencia ya que permite el cálculo de áreas o de potenciales de carga cero. A nivel práctico, en las celdas de combustible está presente a nivel de trazas en los gases reformados y como intermedio en muchas reacciones de compuestos orgánicos como el metanol o etanol. Debido a su fuerte quimisorción sobre los metales nobles, el CO se adsorbe sobre los electrocatalizadores de platino y otros metales nobles envenenándolos, principalmente en celdas de combustible de baja temperatura.

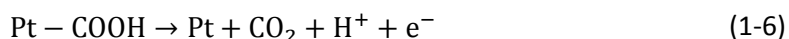
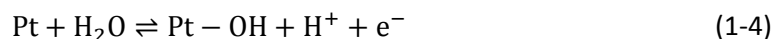
En el caso del platino, la adsorción de CO es dependiente de la estructura y del potencial por lo que será necesario estudiarlo sobre sistemas monocristalinos. Las cuatro estructuras que han sido identificadas en la superficie de Pt(111) son las reflejadas en la Tabla 1-1.

Tabla 1-1. Estructuras de CO sobre los electrodos monocristalinos de Pt(111)

θ_{CO}	Estructura	Condiciones
0.75	(2x2)-3CO ⁵⁵⁻⁵⁶	CO en disolución
0.68	($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) R23.4 ⁰ – 13CO	ausencia de CO ⁵⁷
0.56	($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) R19.1 ⁰	⁵⁷
0.5	c(4x2)	Observada en UHV ⁵⁸

La oxidación de CO se rige por un mecanismo de Langmuir-Hinshelwood^{45, 59-61}. Si la oxidación se produce sin CO en disolución el mecanismo sobre estos electrodos implica dos etapas. En la

primera se produce una adsorción fuerte e irreversible de CO de sobre platino⁶²⁻⁶³. Posteriormente, para la formación del segundo enlace carbono-oxígeno que permita la oxidación de CO a CO₂, será necesaria la transferencia de un átomo de oxígeno que se encuentra adsorbido en superficie. La pendiente de Tafel para las superficies escalonadas Pt(S)[n(111)x(110)] presenta un valor aproximado de 80 mV, semejante al valor teórico (60 mV) para que la etapa limitante del proceso sea la reacción química.



Por tanto la etapa limitante de la reacción viene determinada por la reacción de las dos especies adsorbidas.

$$j = 2Fk\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{OH}} \quad (1-7)$$

La reactividad depende del potencial y del recubrimiento de ambas especies, pero también de que ambos adsorbatos se encuentren próximos para llevar a cabo la reacción. Dado que la distribución de adsorción es aleatoria la alta movilidad de alguna de las dos especies permitiría la reacción. Se ha demostrado que el mecanismo no está regido por un modelo de nucleación-crecimiento^{45, 59}, modelo que implicaría una movilidad baja. Además estudios cinéticos^{59, 64} realizados con especies escalonadas han confirmado que es el CO la especie que presenta mayor movilidad. Aun así este parámetro dependerá de dos factores. Por un lado el potencial, ya que durante la oxidación a altos potenciales la movilidad es alta pero a bajos potenciales se ha demostrado que es lenta⁶⁵. También depende del pH ya que al aumentar también lo hará el número de picos que aparecen en el voltograma. Esto refleja la adsorción de CO en diferentes tipos de sitios indicando menor movilidad.

El perfil voltamétrico de la oxidación del CO se caracteriza por un único pico precedido de una pre-onda^{56, 66}. El valor del recubrimiento de CO máximo puede variar entre 0.68 (($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) R23.4⁰ - 13CO) y 0.75 ((2x2)-3CO), dependiendo de la presencia de CO en disolución, y además, sobre la superficie totalmente bloqueada pueden existir otras estructuras intermedias, como la ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1⁰, que presentan un recubrimiento menor. La presencia de estas estructuras intermedias daría lugar a un pre-pico o pre-onda, ya que inicialmente el CO se oxidara cerca de los sitios de defecto pero sin liberar sitios de platino, y por tanto con corrientes bajas^{45, 56, 59, 66}. Una vez que ya se crean sitios libres, se produce el

pico principal. El orden de reactividad para los planos base de platino es $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ tal y como se observa en la Figura 1-4

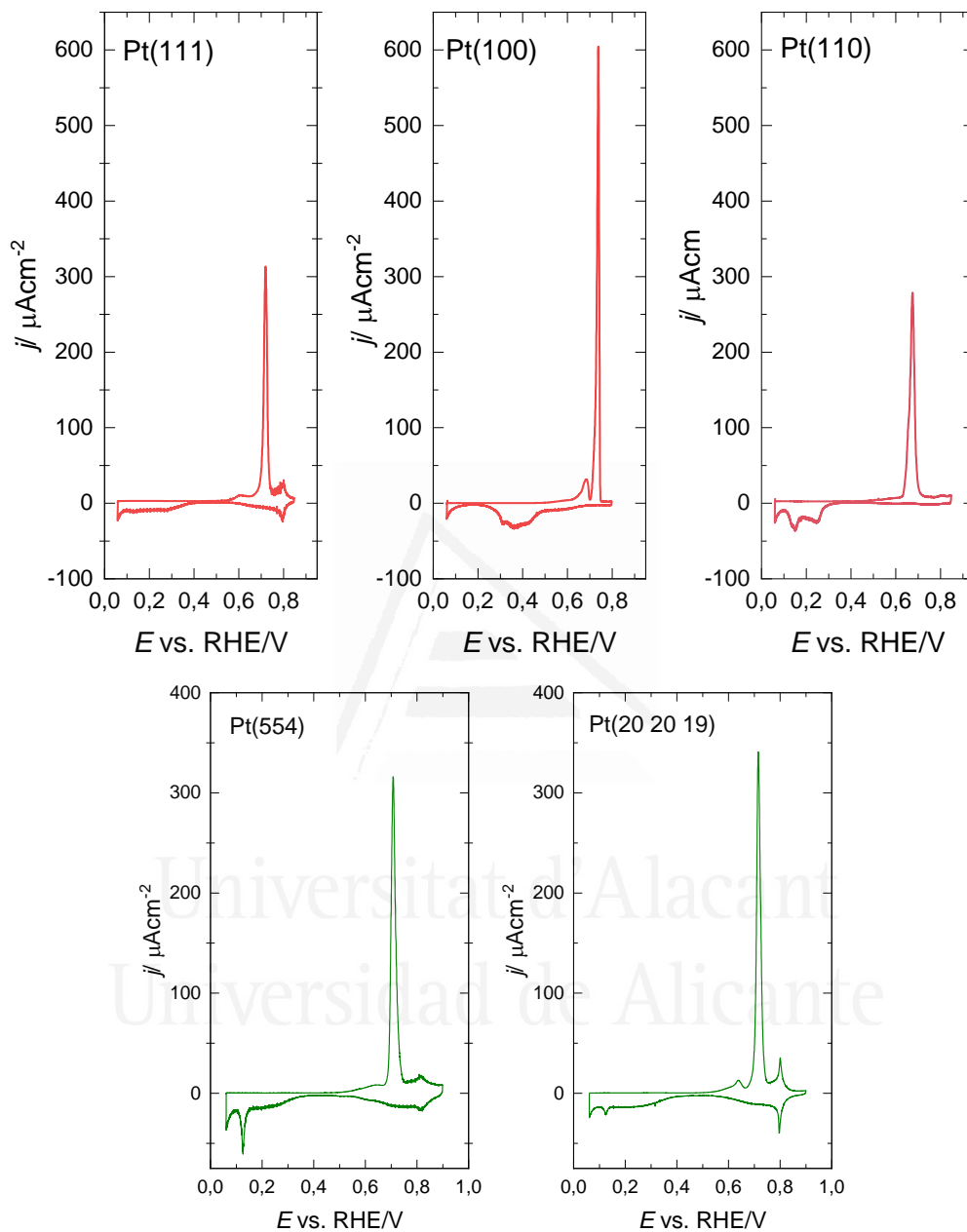


Figura 1-4. Perfiles voltamétricos en HClO_4 0.1 M a 20 mV s^{-1} de la oxidación de CO de diferentes monocristales de Pt enfriados en atmósfera de CO

Además esta reacción también está determinada por densidad de escalones en la superficie debido a que son los sitios activos para esta reacción. La parte más baja del escalón resulta ser la zona más activa ya que, gracias al efecto Smoluchowski⁶⁷⁻⁶⁸ presentan una densidad de carga positiva produciendo la adsorción de las especies necesarias para reaccionar con el CO (OH

adsorbido). Estudios espectroscópicos⁶⁴ se avalan estos resultados. Por tanto el CO adsorbido en la terraza difundirá hasta el escalón⁵⁹ para reaccionar y el CO adsorbido en la parte alta del escalón será el menos reactivo⁶⁴. Dada la importancia del escalón como sitio de reacción, cabría concluir que en una superficie Pt(111) ideal sin defectos o escalones no se podría dar la reacción de oxidación de CO. Este hecho viene refrendado por resultados experimentales ya que si se extrapola la constante de velocidad se obtiene un valor despreciable.

1.1.2. Oxidación de monóxido de carbono sobre monocristales de oro

Dada la importancia de esta reacción se ha estudiado con electrodos de distinta naturaleza, entre ellos los electrodos policristalinos de oro. Desde el primer momento, hace ya varias décadas⁶⁹, se obtuvieron buenos resultados respecto a su actividad electrocatalítica. A partir de entonces varios han sido los grupos que han llevado a cabo trabajos⁷⁰⁻⁷⁷ en este campo, entre los que cabe destacar los de Haruta⁷⁸⁻⁷⁹ que mostraban una alta actividad para la oxidación de CO en nanopartículas de oro a baja temperatura.

Esta reacción es sensible al pH del medio así como al ordenamiento superficial siendo su orden de reacción de Au(110)>Au(100)>Au(111)⁸⁰. Presenta un menor sobrepotencial^{69, 81} (0.5 V) en los electrodos de oro respecto a los de platino^{70, 82} en medio alcalino y en medio ácido su oxidación se produce a sobrepotenciales mayores que en medios más básicos (Figura 1-5).

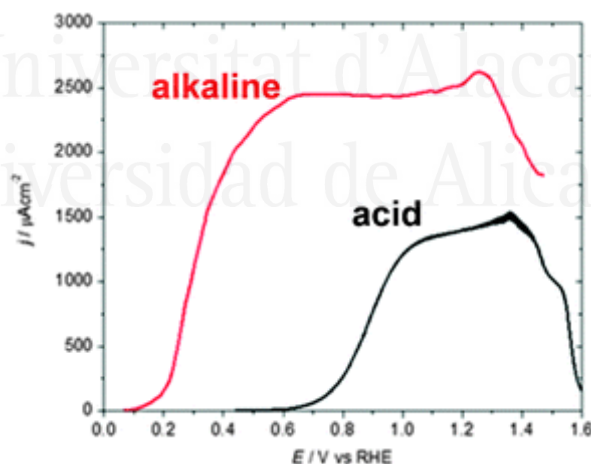
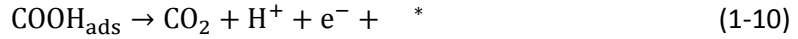
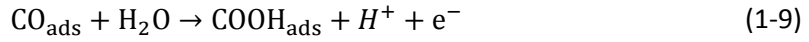


Figura 1-5. Perfil voltamétrico de Au(111) a 50 mV s^{-1} con electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD) a 1100 rpm en disolución saturada de NaOH 0.1 M y HClO_4 0.1 M. Reproducido de⁸³

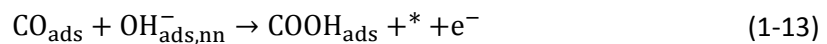
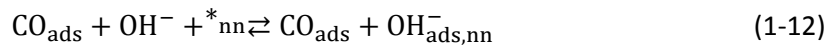
Por tanto la catálisis en medio ácido no está favorecida ya que en este caso el CO no permanece quimisorbido en ausencia de CO en disolución debido a la baja energía de adsorción CO-Au y el sobrepotencial está determinado por la adsorción de CO sobre la

superficie del electrodo de oro. El grupo Weaver^{80, 84} que llegó a proponer un mecanismo de reacción en medio ácido en el que con dos electrones intercambiados. Se basaba en la unión débil entre el oro y el CO cuya adsorción es reversible.



Aunque en este mecanismo la etapa determinante de la reacción era la (1-9) y se correspondía con una pendiente de Tafel de 120 mV dec⁻¹. no permitía explicar el orden de reacción (-1) para el H⁺.

En el caso, del medio alcalino la quimisorción es más estable tal y como concluyó Cuesta mediante estudios de electroreflectancia⁷¹. Determinó que sobre los electrodos policristalinos de oro la quimisorción de CO en medio básico ocurre si la superficie se encuentra recubierta (en este estado la energía es de 5 eV por encima del nivel de Fermi y cede electrones a la molécula de CO). Aunque únicamente este factor no es capaz de justificar el incremento de actividad catalítica para la reacción de oxidación de CO en medio básico por lo que a partir de estos datos experimentales y empleando las simulaciones DFT el grupo de Koper desarrolló un mecanismo en medio básico denominado de “self-promotion” (autopromoción)⁸⁵⁻⁸⁶. Según este mecanismo propuesto el CO es capaz de autocatalizar la reacción ya que el CO adsorbido incrementa la fortaleza de enlace de la superficie con su propio anión oxidante, inicialmente identificado como OH, favoreciendo su adsorción según un mecanismo parecido al propuesto por Kita⁸² y Roberts⁶⁹ (emplean otras especies intermedias ya que considera la formación de HOCO_{ads}⁻). En este mecanismo⁸⁶ el CO y el OH se enlazan con la superficie en sitios contiguos (*nearest-neighbor, nn*) hasta llegar al producto final (CO₂):



La etapa limitante de la velocidad es la (1-12). Este grupo también propuso un mecanismo en medio ácido donde el CO reaccionaría con H₂O y la superficie. En ambos casos se cumple el orden de reacción para H⁺ (-1) y OH (1).

En lo que respecta a la voltametría de la reacción existen diferencias significativas si se lleva a cabo con sistemas hidrodinámicos (Figura 1-5) o bien sistemas estáticos (Figura 1-6). Si la disolución se encuentra quiescente la corriente máxima de oxidación se encuentra a 0.90 V⁶⁹ para el Au(111) y a 0.5 V⁸⁶ en el caso de agitación mecánica. De igual forma la corriente es de 0.75 V⁸⁷ y 0.5 V⁸⁶ en el Au(100) y de 0.65 V⁸⁷ en uno y de 0.4 V⁸⁶ en el otro para el Au(110). Pero además de la sensibilidad estructural e hidrodinámica también se aprecian cambios significativos en el perfil si el CO se encuentra en disolución (Figura 1-6). Cuando el CO únicamente está quimisorbido la oxidación comienza a 0.8 V y alcanza hasta 1.1 V mientras que si existe CO disuelto existe aporte continuo de especie electroactiva y la oxidación se produce de forma continua.

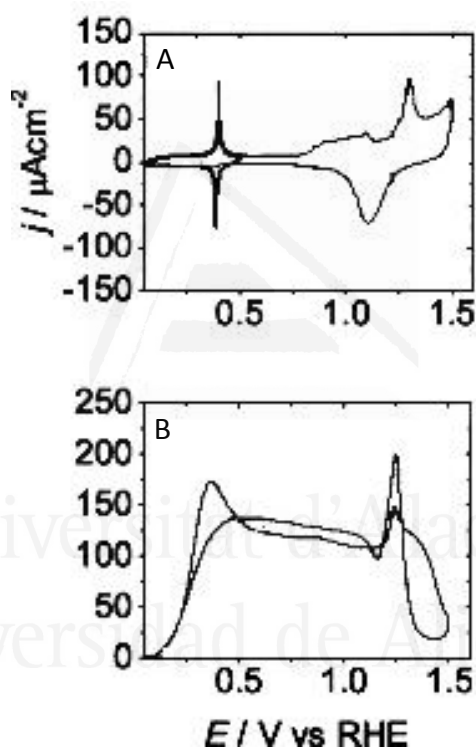


Figura 1-6. Perfil voltamétrico de Au(111) en NaOH 0.1M a 50 mV s⁻¹. A) Con CO quimisorbido pero no en disolución. B) Con CO en disolución. Reproducido de ⁸⁸.

Por tanto, aunque el rendimiento de la reacción es mejor en medio alcalino la aplicación de estos estudios en la industria no es sencilla debido a que el trabajo de las células de combustible presenta ciertos problemas estructurales en este medio, principalmente por las membranas. De esta forma se prosiguieron los estudios en medio ácido pero se analizó el comportamiento de diversas nanopartículas depositadas sobre superficies policristalinas de oro. En el caso de nanopartículas de óxidos metálicos por ejemplo de Ti o de Mg interaccionan con la superficie incrementando su actividad electrocatalítica y desarrollando un comportamiento paralelo comparable al obtenido mediante el mecanismo “self-promotion”.

1.2. Reducción y oxidación de H₂O₂ sobre monocristales de oro

El estudio de la detección del peróxido de hidrógeno ha adquirido mayor relevancia en los últimos años gracias al desarrollo de biosensores principalmente sobre electrodos de oro⁸⁹ aunque también ha sido estudiado sobre platino⁹⁰⁻⁹¹, y sobre diversas aleaciones metálicas⁹² o con carbones modificados⁹³. Realmente, aunque el peróxido de hidrógeno es un subproducto de la industria con gran número de aplicaciones, la importancia de su estudio radica principalmente en su papel como intermediario en el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Esta última, hoy en día, se ha convertido en una de las reacciones de mayor importancia y aplicabilidad tecnológica en el campo de la electrocatálisis. Se emplea en baterías litio-aire, en celdas de combustible como cátodo o aparece en procesos de corrosión.

El mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno todavía se encuentra en discusión, ya que resulta complejo, debido a que en el proceso están implicados hasta cuatro electrones. La reacción puede proceder a partir de un mecanismo de 2 o 4 electrones y aunque en ambos se obtiene como producto final agua, puede transcurrir a través de una vía directa (1-16) con un potencial de $E^0=1.229$ V o través de una vía donde el peróxido de hidrógeno es el intermedio de reacción (1-17)(1-18).



En el caso del platino únicamente se produce la reacción a través de la vía de los cuatro electrones, pero para los electrodos de oro el sistema es más complejo. En función de la orientación cristalográfica y de las condiciones experimentales el camino de reacción varía entre la ruta de los dos o los cuatro electrones.

En este tipo de reacciones tanto en la cinética como en el mecanismo se observa que existe una influencia tanto del pH como de la orientación cristalográfica tal y como también sucede en la reacción de reducción de oxígeno (ORR)⁹⁴⁻⁹⁷. La reacción ORR no es presenta mucha actividad electrocatalítica sobre los electrodos de oro frente a los de platino (tiene un potencial de inicio de reacción es más negativo que en Pt⁹⁸⁻⁹⁹). En este caso el producto de reacción es el peróxido de hidrógeno y el número de electrones transferidos en medio ácido será de dos electrones por lo que existirá cierta inhibición de la reducción del peróxido de hidrógeno. Dado que la reacción es dependiente del pH su comportamiento en medio básico o neutro varía significativamente.

El perfil de la voltametría cíclica característica de este tipo de sistemas será descrito en el capítulo correspondiente donde también se realizará un estudio cinético de este tipo de reacciones.

1.3. Oxidación de hidracina

El estudio del comportamiento de las moléculas nitrogenadas es ciertamente reducido en comparación con las moléculas orgánicas. Existen pocas publicaciones sobre superficies monocristalinas de este tipo de moléculas y sus derivados aunque en el caso de la hidracina su electrooxidación ha sido ampliamente estudiada debido a su gran variedad de aplicaciones¹⁰⁰ de uso práctico. Entre otras, se puede aplicar a células de combustible, detección electroquímica, agente anticorrosivo o incluso como reductor.

El electrodo de platino más estudiado es el electrodo de platino policristalino (Figura 1-7) por su posible aplicación en celdas de combustible con hidracina.

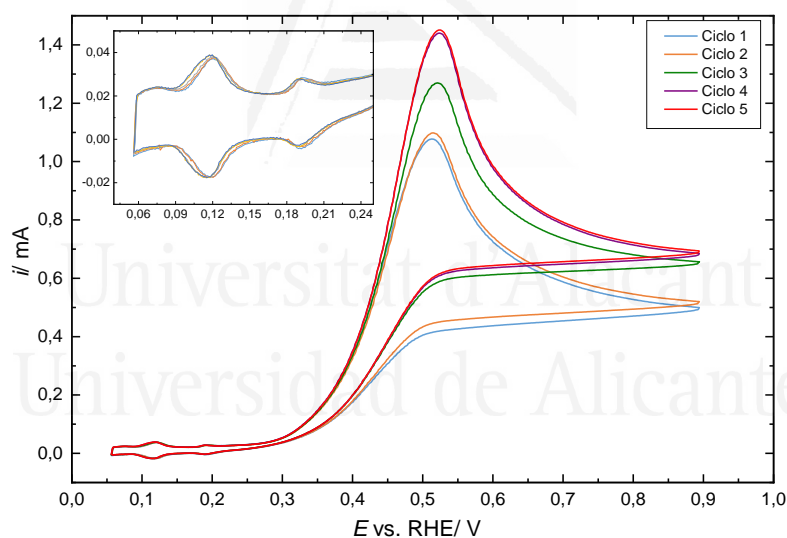
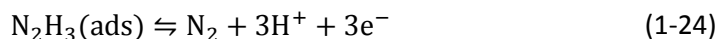
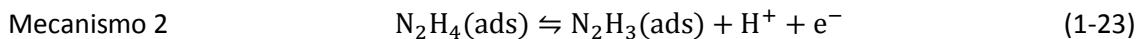
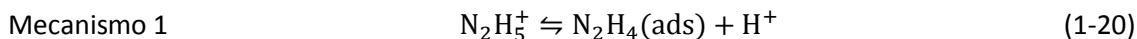


Figura 1-7. Perfil voltamétrico de Pt poliorientado en NH_2NH_2 0.1M

La reacción general que se corresponde con la oxidación de la hidracina implica cuatro protones y electrones (1-19).



Aunque realmente es un proceso en varias etapas para el cual se han planteado diferentes mecanismos de reacción siendo en todos ellos la etapa limitante de la reacción era la primera transferencia electrónica¹⁰¹⁻¹⁰².



En ambos mecanismos la reacción de oxidación tiene como producto nitrógeno molecular¹⁰³. La confirmación de este producto se realizó medidas de espectroscópica de masas (MS) ya que se comprobó que no existían evidencias de ruptura del enlace N-N¹⁰⁴.

Al analizar el comportamiento de la hidracina con electrodos monocristalinos de platino se observó que es una reacción sensible a nivel estructural ya que los perfiles voltamétricos diferían.

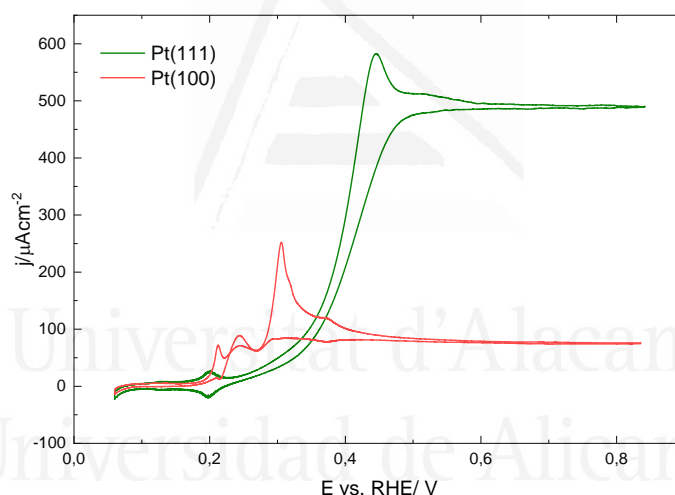
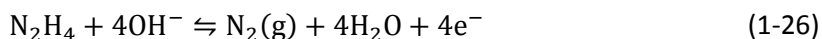
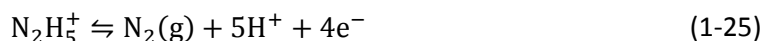


Figura 1-8. Perfil voltamétrico en la zona de bajos potenciales en H_2SO_4 0.5M + NH_2NH_2 10^{-3}M a 10 mV s^{-1} de los electrodos Pt(111) (verde) y Pt(100) (rojo)

A nivel electroquímico la oxidación de la hidracina resulta un proceso sencillo. Si se analiza el voltagrama (Figura 1-8) se observan dos zonas diferenciadas. La primera a bajos potenciales en la que se produce la adsorción de la hidracina modificando la zona de adsorción de hidrógeno. Posteriormente, a partir de 0.3 V, aparece una zona de oxidación con control por difusión. Aunque se alcanza rápidamente la corriente límite debido a problemas de transporte de masa, se ha comprobado que dicha reacción presenta un sobrepotencial de oxidación. Este sobrepotencial se observa tanto en medio ácido como alcalino. Las reacciones que tienen lugar vienen dadas en medio ácido por (1-25) y en medio básico por (1-26):



El potencial estándar de equilibrio ¹⁰⁵ en medio ácido es de $E^0 = -0.23$ V (vs NHE) mientras que en medio alcalino se obtiene un potencial de $E^0 = -0.33$ V (vs NHE).

Experimentalmente se han realizado diferentes estudios en medio ácido para analizar la oxidación de la hidracina y su mecanismo de reacción ^{100, 106}. Se ha observado que las facetas (100) en medio ácido desplazan el potencial de oxidación hacia valores más negativos ¹⁰⁷⁻¹⁰⁸, además de presentar el menor sobrepotencial ¹⁰⁶. Además en escalones de orientación (100) la adsorción de hidracina es mayor que en las terrazas (111). También se ha estudiado el tipo de adsorción concluyendo que mientras que en el Pt(110) es fuerte e irreversible en el caso de Pt(100) y Pt(111) es débil ya que suelen aparecer picos reversibles en la región de bajos potenciales (Figura 1-9).

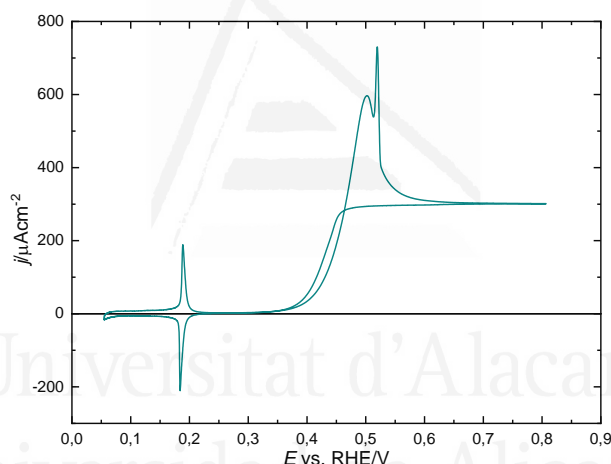


Figura 1-9. Tratamiento a la llama o “flame annealing”. A) Tratamiento térmico B) enfriamiento en ambiente reductor

La reacción de electro-oxidación de hidracina es un proceso de esfera interna ¹⁰⁹ y por tanto depende no solo del ordenamiento superficial del electrodo de trabajo sino también de la composición de la disolución, la fuerza y disposición en el que se produce la adsorción o la energía de activación. De esta forma no solo ha sido estudiado en ácido sulfúrico sino en otros medios.

En ácido perclórico también se ha estudiado esta reacción. Al comparar su comportamiento con el observado en ácido sulfúrico se observan picos menos agudos. Esto podría deberse a que no existe una coadsorción con los aniones como sucedía en H_2SO_4 al no presentar adsorción específica.

Esta reacción también ha sido estudiada en medio alcalino donde se observa un sobrepotencial ligeramente inferior que en medio ácido, aunque la mayor diferencia radica en la zona en la que comienza la oxidación de hidracina. Mientras que en medio ácido aprecia aproximadamente a partir de 0.3 V, en el caso de medio básico aparece a valores cercanos a 0.1 V¹¹⁰. En este medio el Pt(110) es el que posee el menor potencial de inicio de la reacción¹⁰⁶.

En este trabajo el estudio de esta molécula consistirá en el análisis de su comportamiento en diferentes electrolitos así como en el efecto de la concentración de hidracina. También se estudiará, si al igual que ocurre en el ácido fórmico¹¹¹⁻¹¹², su reactividad se ve afectada por la presencia de aniones adsorbidos en superficie.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

1.4. Acrónimos

UPD	Underpotential deposition
pzc	Potencial de carga cero
pztc	Potencial de carga cero total
pzfc	Potencial de carga cero libre
MS	Espectroscopia de masas
HPOR	Reacción de oxidación de peróxido de hidrógeno
HPRR	Reacción de reducción de peróxido de hidrógeno
HPROP	Reacción de oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno
E_u	Límite de potencial alto
E_l	Límite de potencial bajo
Onset	Potencial de inicio de la reacción
ORR	Reacción de reducción de oxígeno
RDS (edv)	Etapas determinante de la velocidad
COR	Oxidación de monóxido de carbono
RHE	Electrodo de referencia de hidrógeno
SHE	Electrodo normal de hidrógeno
HMRDE	Hanging meniscus rotating disk electrode
HMRD	Electrodo de disco rotatorio de menisco colgante
FAO	Oxidación de ácido fórmico
DFT	Density functional theory

Bibliografía

1. Capon, A.; Parsons, R., The Oxidation of Formic Acid at Noble Metal Electrodes Part Iii. Intermediates and Mechanism on Platinum Electrodes *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *45*, 205-231.
2. Willsau, J.; Heitbaum, J., Analysis of Adsorbed Intermediates and Determination of Surface Potential Shifts by Dem. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 943-948.
3. Feliu, J. M.; Herrero, E., Formic Acid Oxidation. In *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, Vielstich, W.; Gasteiger, H.; Lamm, A., Eds. John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, 2003; Vol. 2, pp 625-634.
4. Capon, A.; Parsons, R., The Oxidation of Formic Acid on Noble Metal Electrodes: Ii. A Comparison of the Behaviour of Pure Electrodes *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *44*, 239-254.
5. Samjeske, G.; Miki, A.; Ye, S.; Osawa, M., Mechanistic Study of Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at Platinum in Acidic Solution by Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16559-16566.
6. Cuesta, A.; Cabello, G.; Gutierrez, C.; Osawa, M., Adsorbed Formate: The Key Intermediate in the Oxidation of Formic Acid on Platinum Electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 20091-20095.
7. Chen, Y. X.; Heinen, M.; Jusys, Z.; Behm, R. J., Kinetics and Mechanism of the Electrooxidation of Formic Acid - Spectroelectrochemical Studies in a Flow Cell. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 981-985.
8. Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondón, J. V.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Understanding the Effect of the Adatoms in the Formic Acid Oxidation Mechanism on Pt(111) Electrodes. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 645-654.
9. Perales-Rondón, J. V.; Ferré-Vilaplana, A.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Oxidation Mechanism of Formic Acid on the Bismuth Adatom-Modified Pt(111) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13110-13113.
10. Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondón, J. V.; Busó-Rogero, C.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Formic Acid Oxidation on Platinum Electrodes: A Detailed Mechanism Supported by Experiments and Calculations on Well-Defined Surfaces. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21773-21784.
11. Herrero, E.; Feliu, J. M., Understanding Formic Acid Oxidation Mechanism on Platinum Single Crystal Electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *9*, 145-150.

12. Iwasita, T.; Nart, F. C.; Lopez, B.; Vielstich, W., On the Study of Adsorbed Species at Platinum from Methanol, Formic Acid and Reduced Carbon Dioxide Via in-Situ Ftir Spectroscopy. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2361.
13. Chang, S. C.; Leung, L. W. H.; Weaver, M. J., Metal Crystallinity Effects in Electrocatalysis as Probed by Real-Time Ftir Spectroscopy: Electrooxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Ordered Low-Index Platinum Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6013-6021.
14. Clavilier, J.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Heterogeneous Electrocatalysis on Well-Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms. 3. Formic-Acid Oxidation on the Pt(100)-Bi System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *261*, 113-125.
15. Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversible Adsorbed Adatoms. 2. Formic Acid Oxidation on the Pt(100)-Sb System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 101-113.
16. Clavilier, J.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms. 1. Formic-Acid Oxidation on the Pt (111) - Bi System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 89-100.
17. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Poison Formation Reaction from Formic Acid on Pt(100) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Bismuth and Antimony. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 101-108.
18. Maciá, M. D.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Formic Acid Oxidation on Bi-Pt(111) Electrode in Perchloric Acid Media. A Kinetic Study. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554*, 25-34.
19. Maciá, M. D.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Formic Acid Self-Poisoning on Bismuth-Modified Stepped Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 498-509.
20. Maciá, M. D.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Formic Acid Self-Poisoning on Adatom-Modified Stepped Electrodes. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3653-3661.
21. Clavilier, J.; Sun, S. G., Electrochemical Study of the Chemisorbed Species Formed from Formic-Acid Dissociation at Platinum Single-Crystal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 471-480.
22. Sun, S. G.; Clavilier, J.; Bewick, A., The Mechanism of Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Pt (100) and Pt (111) in Sulphuric Acid Solution: An Emirs Study. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *240*, 147-159.

23. Clavilier, J.; Parsons, R.; Durand, R.; Lamy, C.; Leger, J. M., Formic Acid Oxidation on Single Crystal Platinum Electrodes. Comparison with Polycrystalline Platinum. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *124*, 321-326.
24. Adzic, R. R.; Tripkovic, A. V.; O'Grady, W. E., Structural Effects in Electrocatalysis. *Nature* **1982**, *296*, 137-138.
25. Grozovski, V.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Intrinsic Activity and Poisoning Rate for Hcooh Oxidation on Platinum Stepped Surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 8822-8831.
26. Grozovski, V.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Intrinsic Activity and Poisoning Rate for Hcooh Oxidation at Pt(100) and Vicinal Surfaces Containing Monoatomic (111) Steps. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1922-1926.
27. Grozovski, V.; Solla-Gullon, J.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Formic Acid Oxidation on Shape-Controlled Pt Nanoparticles Studied by Pulsed Voltammetry. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 13802-13812.
28. Herrero, E.; Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Oxidation of Formic Acid on Pt(100) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Tellurium. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *383*, 145-154.
29. Cuesta, A.; Escudero, M.; Lanova, B.; Baltruschat, H., Cyclic Voltammetry, Ftirs, and Dems Study of the Electrooxidation of Carbon Monoxide, Formic Acid, and Methanol on Cyanide-Modified Pt(111) Electrodes. *Langmuir* **2009**, *25*, 6500-6507.
30. Casado-Rivera, E.; Gal, Z.; Angelo, A. C. D.; Lind, C.; DiSalvo, F. J.; Abruna, H. D., Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at an Ordered Intermetallic Ptbi Surface. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 193-199.
31. Roychowdhury, C.; Matsumoto, F.; Mutolo, P. F.; Abruna, H. D.; DiSalvo, F. J., Synthesis, Characterization, and Electrocatalytic Activity of Ptbi Nanoparticles Prepared by the Polyol Process. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5871-5876.
32. Alden, L. R.; Han, D. K.; Matsumoto, F.; Abruña, H. D.; DiSalvo, F. J., Intermetallic Ptpb Nanoparticles Prepared by Sodium Naphthalide Reduction of Metal-Organic Precursors: Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5591-5596.
33. Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Formic Acid Oxidation on Pdad + Pt(100) and Pdad + Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *376*, 151-160.
34. Feliu, J. M.; Fernández-Vega, A.; Aldaz, A.; Clavilier, J., New Observations of a Structure Sensitive Electrochemical-Behavior of Irreversibly Adsorbed Arsenic and Antimony from Acidic Solutions on Pt(111) and Pt(100) Orientations. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 149-163.

35. Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., An Irreversible Structure Sensitive Adsorption Step in Bismuth Underpotential Deposition at Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 419-433.
 36. Herrero, E.; Buller, L. J.; Abruna, H. D., Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2001**, *101*, 1897-1930.
 37. Szabo, S., Underpotential Deposition of Metals on Foreign Metal Substrates. *International Reviews in Physical Chemistry* **1991**, *10*, 207-248.
 38. Motoo, S.; Furuya, N., Electrochemistry of Platinum Single Crystal Surfaces : Part II. Structural Effect on Formic Acid Oxidation and Poison Formation on Pt (111), (100) and (110). *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *184*, 303-316.
 39. Watanabe, M.; Horiuchi, M.; Motoo, S., Electrocatalysis by Ad-Atoms. 23. Design of Platinum Ad-Electrodes for Formic Acid Fuel Cells with Ad-Atoms of the 4th Group and the 5th Group. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *250*, 117-125.
 40. Motoo, S.; Watanabe, M., Electrocatalysis by Ad-Atoms: Part VII. Enhancement of Co Oxidation on Platinum by Ad-Atoms. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 261-268.
 41. Parsons, R.; Vandernoot, T., The Oxidation of Small Organic Molecules: A Survey of Recent Fuel Cell Related Research. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9-45.
 42. Jarvi, T. D.; Stuve, E. M., Fundamental Aspects of Vacuum and Electrocatalytic Reactions of Methanol and Formic Acid on Platinum Surfaces. In *Electrocatalysis*, Lipkowsky, J.; Ross, P. N., Eds. Wiley-VCH: New York, 1998; pp 75-153.
 43. Bligaard, T.; Norskov, J. K., Ligand Effects in Heterogeneous Catalysis and Electrochemistry. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5512-5516.
 44. Leiva, E.; Iwasita, T.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Effect of Adatoms in the Electrocatalysis of HCOOH Oxidation. A Theoretical Model. *Langmuir* **1997**, *13*, 6287-6293.
 45. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A., Mechanism and Kinetics of the Electrochemical Co Adlayer Oxidation on Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524*, 242-251.
 46. Herrero, E.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Poison Formation Reaction from Formic Acid and Methanol on Pt(111) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Bi and As. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 73-88.
 47. Herrero, E.; Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Oxidation of Formic Acid on Pt(111) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Tellurium. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 161-167.
-

48. Perales-Rondón, J. V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., On the Activation Energy of the Formic Acid Oxidation Reaction on Platinum Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *742*, 90-96.
49. Peng, B.; Wang, H.-F.; Liu, Z.-P.; Cai, W.-B., Combined Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy and First-Principles Study on Electro-Oxidation of Formic Acid at Sb-Modified Pt Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 3102-3107.
50. Boronat-Gonzalez, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Fundamental Aspects of Hcooh Oxidation at Platinum Single Crystal Surfaces with Basal Orientations and Modified by Irreversibly Adsorbed Adatoms. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 1181-1193.
51. Maciá, M. D.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Formic Acid Self-Poisoning on Bismuth-Modified Pt(755) and Pt(775) Electrodes. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 87-89.
52. Sun, S.-G.; Lin, Y.; Li, N.-H.; Mu, J.-Q., Kinetics of Dissociative Adsorption of Formic Acid on Pt(100), Pt(610), Pt(210) and Pt(110) Single-Crystal Electrodes in Perchloric Acid Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *370*, 273-280.
53. Briega-Martos, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Pt(Hkl) Surface Charge and Reactivity. *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *17*, 97-105.
54. Lopez-Cudero, A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Formic Acid Electrooxidation on Bi-Modified Pt(110) Single Crystal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *637*, 63-71.
55. Villegas, I.; Weaver, M. J., Carbon Monoxide Adlayer Structures on Platinum (111) Electrodes: A Synergy between in-Situ Scanning Tunneling Microscopy and Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1648-1660.
56. Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N., Electrooxidation of Co and H₂/Co Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 487-495.
57. Weaver, M. J., Potentials of Zero Charge for Platinum(111)-Aqueous Interfaces: A Combined Assessment from in-Situ and Ultrahigh-Vacuum Measurements. *Langmuir* **1998**, *14*, 3932-3936.
58. Kiskinova, M.; Szab, A.; Yates, J. T., Compressed Co Overlayers on Pt(111) — Evidence for Tilted Co Species at High Coverages by Digital Esdiad. *Surf. Sci.* **1988**, *205*, 215-229.
59. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A., Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of Co Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12938-12947.
60. Lai, S. C. S.; Lebedeva, N. P.; Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M., Mechanisms of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-Crystal Electrodes. *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 320-333.

61. Bergelin, M.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wasberg, M., Oxidation of Co Adlayers on Pt(111) at Low Potentials: An Impinging Jet Study in H₂SO₄ Electrolyte with Mathematical Modeling of the Current Transients. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 74-84.
 62. Koper, M. T. M.; van-Santen, R. A.; Wasileski, S. A.; Weaver, M. J., Field-Dependent Chemisorption of Carbon Monoxide and Nitric Oxide on Platinum-Group (111) Surfaces: Quantum Chemical Calculations Compared with Infrared Spectroscopy at Electrochemical and Vacuum-Based Interfaces. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 4392-4407.
 63. Blyholder, G., Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 2772-2777.
 64. Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A., Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Co Adsorption and Oxidation on Stepped Platinum Electrodes as Studied by in Situ Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9863-9872.
 65. Farias, M. J. S.; Tanaka, A. A.; Tremiliosi, G.; Feliu, J. M., On the Apparent Lack of Preferential Site Occupancy and Electrooxidation of Co Adsorbed at Low Coverage onto Stepped Platinum Surfaces. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 338-341.
 66. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C., Potential Dependence of the Saturation Co Coverage of Pt Electrodes: The Origin of the Pre-Peak in Co-Stripping Voltammograms. Part 1: Pt(1 1 1). *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 1-12.
 67. Herrero, E.; Climent, V.; Feliu, J. M., On the Different Adsorption Behavior of Bismuth, Sulfur, Selenium and Tellurium on a Pt(775) Stepped Surface. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 636-640.
 68. Smoluchowski, R., Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. *Phys. Rev.* **1941**, *60*, 661-674.
 69. Roberts, J. L.; Sawyer, D. T., Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide at Gold Electrodes. *Electrochimica Acta* **1965**, *10*, 989-1000.
 70. Kunitatsu, K.; Aramata, A.; Nakajima, H.; Kita, H., Infrared Spectra of Carbon Monoxide Adsorbed on a Smooth Gold Electrode. Part II: Emirs and Polarization-Modulated Infrared Study of the Adsorbed Co Layer in Acidic and Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *207*, 293-307.
 71. Cuesta, A.; López, N.; Gutiérrez, C., Electrolyte Electroreflectance Study of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Silver and Gold Electrodes. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2949-2956.
 72. Haruta, M., Gold Rush. *Nature* **2005**, *437*, 1098-1099.
-

73. Blizanac, B. B.; Arenz, M.; Ross, P. N.; Marković, N. M., Surface Electrochemistry of Co on Reconstructed Gold Single Crystal Surfaces Studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Rotating Disk Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10130-10141.
74. Hernández, J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Methanol Oxidation on Gold Nanoparticles in Alkaline Media: Unusual Electrocatalytic Activity. *Electrochim. Acta* **2006**, *52*, 1662-1669.
75. Hutchings, G. J.; Brust, M.; Schmidbaur, H., Gold—an Introductory Perspective. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 1759-1765.
76. Sáez, A.; Solla-Gullón, J.; Expósito, E.; Montiel, V.; Aldaz, A., Gold Supported Catalytic Layer: An Intermediate Step between Fundamental and Applied Fuel Cell Studies. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 7071-7077.
77. Wang, Y.; Laborda, E.; Compton, R. G., Electrochemical Oxidation of Nitrite: Kinetic, Mechanistic and Analytical Study by Square Wave Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, *670*, 56-61.
78. Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T.; Iijima, S., Gold Catalysts Prepared by Coprecipitation for Low-Temperature Oxidation of Hydrogen and of Carbon Monoxide. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301-309.
79. Haruta, M.; Tsubota, S.; Ueda, A.; Sakurai, H., Synergism in the Catalysis of Supported Gold. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Inui, T.; Fujimoto, K.; Uchijima, T.; Masai, M., Eds. Elsevier: 1993; Vol. 77, pp 45-52.
80. Edens, G. J.; Hamelin, A.; Weaver, M. J., Mechanism of Carbon Monoxide Electrooxidation on Monocrystalline Gold Surfaces: Identification of a Hydroxycarbonyl Intermediate. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2322-2329.
81. Roberts, J. L.; Sawyer, D. T., Voltammetric Determination of Carbon Monoxide at Gold Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1964**, *7*, 315-319.
82. Kita, H.; Nakajima, H.; Kimitaka, H., Electrochemical Oxidation of Co on Au in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *190*, 141-156.
83. Rodriguez, P.; Koper, M. T. M., Electrocatalysis on Gold. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13583-13594.
84. Chang, S. C.; Hamelin, A.; Weaver, M. J., Dependence of the Electrooxidation Rates of Carbon Monoxide at Gold on the Surface Crystallographic Orientation : A Combined Kinetic-Surface Infrared Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5560.
85. Rodriguez, P.; Koverga, A. A.; Koper, M. T. M., Carbon Monoxide as a Promoter for Its Own Oxidation on a Gold Electrode. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 1241-1243.

86. Rodriguez, P.; Garcia-Araez, N.; Koper, M. T. M., Self-Promotion Mechanism for Co Electrooxidation on Gold. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9373-9380.
 87. Hutchings, G. J.; Hall, M. S.; Carley, A. F.; Landon, P.; Solsona, B. E.; Kiely, C. J.; Herzing, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A.; Overweg, A., et al., Role of Gold Cations in the Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Iron Oxide-Supported Gold. *Journal of Catalysis* **2006**, *242*, 71-81.
 88. Rodriguez, P.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M., Unusual Adsorption State of Carbon Monoxide on Single-Crystalline Gold Electrodes in Alkaline Media. *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1105-1108.
 89. Zhang, Y.; Wilson, G. S., Electrochemical Oxidation of H₂O₂ on Pt and Pt + Ir Electrodes in Physiological Buffer and Its Applicability to H₂O₂-Based Biosensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *345*, 253-271.
 90. Bockris, J. O. M.; Oldfield, L. F., The Oxidation-Reduction Reactions of Hydrogen Peroxide at Inert Metal Electrodes and Mercury Cathodes. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 249-259.
 91. Knittel, D.; Wei, Q.; Schollmeyer, E., Strategies for the Development of a Voltammetric Sensor for the Determination of Hydrogen Peroxide at High Concentrations. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1994**, *348*, 820-824.
 92. Johnston, D. A.; Cardosi, M. F.; Vaughan, D. H., The Electrochemistry of Hydrogen Peroxide on Evaporated Gold/Palladium Composite Electrodes. Manufacture and Electrochemical Characterization. *Electroanalysis* **1995**, *7*, 520-526.
 93. Dong, S.; Deng, Q.; Cheng, G., Cholesterol Sensor Based on Electrodeposition of Catalytic Palladium Particles. *Analytica Chimica Acta* **1993**, *279*, 235-240.
 94. Marković, N. M.; Adžić, R. R.; Vešović, V. B., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen Reduction on the Gold Single Crystal Electrodes with (110) and (111) Orientations. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1984**, *165*, 121-133.
 95. Damjanovic, A.; Genshaw, M. A.; Bockris, J. O. M., The Role of Hydrogen Peroxide in Oxygen Reduction at Platinum in H₂SO₄ Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1967**, *114*, 466-472.
 96. Adžić, R. R.; Marković, N. M., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction on Single Crystal Gold Electrodes and the Effects of Lead Ad-Atoms. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1982**, *138*, 443-447.
 97. Adžić, R. R.; Strbac, S.; Anastasijević, N., Electrocatalysis of Oxygen on Single Crystal Gold Electrodes. *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *22*, 349-375.
-

98. Alvarez-Rizatti, M.; Jüttner, K., Electrocatalysis of Oxygen Reduction by Upd of Lead on Gold Single-Crystal Surfaces. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1983**, *144*, 351-363.
99. Sayed, S. M.; Jüttner, K., Electrocatalysis of Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction by Upd of Bismuth on Poly- and Mono-Crystalline Gold Electrodes in Acid Solutions. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1635-1641.
100. Nishihara, C.; Raspini, I. A.; Kondoh, H.; Shindo, H.; Kaise, M.; Nozoye, H., Behavior of Hydrazine and Its Effects on the Adsorption of Hydrogen at Pt(322) and Pt(111) Electrodes in Sulfuric Acid Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *338*, 299-316.
101. Harrison, J. A.; Khan, Z. A., The Oxidation of Hydrazine on Platinum in Acid Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1970**, *28*, 131-138.
102. Rosca, V.; Duca, M.; de Groot, M. T.; Koper, M. T. M., Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2009**, *109*, 2209-2244.
103. Szpak, S.; Stonehart, P.; Katan, T., Electrode Reactions of Hydrazine in Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta* **1965**, *10*, 563-583.
104. Petek, M.; Bruckenstein, S., An Isotopic Labeling Investigation of the Mechanism of the Electrooxidation of Hydrazine at Platinum: An Electrochemical Mass Spectrometric Study. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *47*, 329-333.
105. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1985.
106. Gómez, R.; Orts, J. M.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., The Electrochemistry of Nitrogen-Containing Compounds at Platinum Single-Crystal Electrodes . Part 1. Hydrazine Behavior on Platinum Basal Planes in Sulfuric-Acid-Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *358*, 287-305.
107. García, M. D.; Marcos, M. L.; Velasco, J. G., On the Mechanism of Electrooxidation of Hydrazine on Platinum Electrodes in Acidic Solutions. *Electroanalysis* **1996**, *8*, 267-273.
108. García Azorero, M. D.; Marcos, M. L.; González Velasco, J., Influence of Changes in the Total Surface Area and in the Crystalline Surface Composition of Pt Electrodes on Their Electrocatalytic Properties with Respect to the Electro-Oxidation of Hydrazine. *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 1909-1914.
109. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2001.
110. Rosca, V.; Koper, M. T. M., Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine on Platinum Electrodes in Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5199-5205.

111. Perales-Rondon, J. V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Effects of the Anion Adsorption and Ph on the Formic Acid Oxidation Reaction on Pt(111) Electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, *140*, 511-517.
112. Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondon, J. V.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Understanding the Effect of the Adatoms in the Formic Acid Oxidation Mechanism on Pt(111) Electrodes. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 645-654.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Capítulo 2

Procedimiento experimental

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 2 . Procedimiento experimental

En este capítulo se desarrollaran los fundamentos, métodos y materiales necesarios para llevar a cabo la parte experimental.

Inicialmente se describirán las técnicas experimentales como la cronoamperometría o la voltametría cíclica que permiten analizar el estado de la superficie y del medio de trabajo. En función de los diferentes estudios a realizar también se emplearán técnicas hidrodinámicas más específicas como voltametría de electrodo de disco rotatorio (RDE), que permite examinar fenómeno de la difusión, o la técnica de impinging jet flow system que simplifica en gran medida los experimentos realizados en diferentes medios. Se concluirá con la caracterización voltamétrica de los electrodos y el análisis de la interfase mediante el potencial de carga cero.

Posteriormente se analizarán los electrodos monocristalinos empleados, tanto de platino como de oro. Se explicará su estructura y preparación. Posteriormente se desarrollará la metodología de trabajo habitual y finalmente se describirá el material empleado, los protocolos de trabajo y limpieza que aseguran la reproducibilidad y precisión de los experimentos, así como el tratamiento aplicado al electrodo.

2.1. Técnicas experimentales

2.1.1. Voltametría cíclica

Es una de las técnicas más empleadas en electroquímica debido a su sencillez y a la rápida información que es capaz de proporcionar. En los experimentos de voltametría cíclica²⁹⁻³⁰ se registra la intensidad que circula por el circuito externo con el tiempo cuando se aplica al electrodo de trabajo un barrido de potencial entre dos límites definidos (E_l y E_u). El barrido es cíclico entre ambos límites, con una señal triangular en función del tiempo (Figura 2-1A). Por ser un barrido lineal, cada rama de la señal cumple la ecuación (1), donde v es la velocidad de barrido (V/s), E_i es el potencial inicial (V) y $E(t)$ es el potencial aplicado en función del tiempo (V).

$$E(t) = E_i \pm vt \rightarrow v = \frac{dE}{dt} \quad (1)$$

Al representar la corriente obtenida en función del potencial aplicado a la interfase del electrodo de trabajo (i - E) se obtiene un gráfico que recibe el nombre de voltagrama (Figura 2-1C).

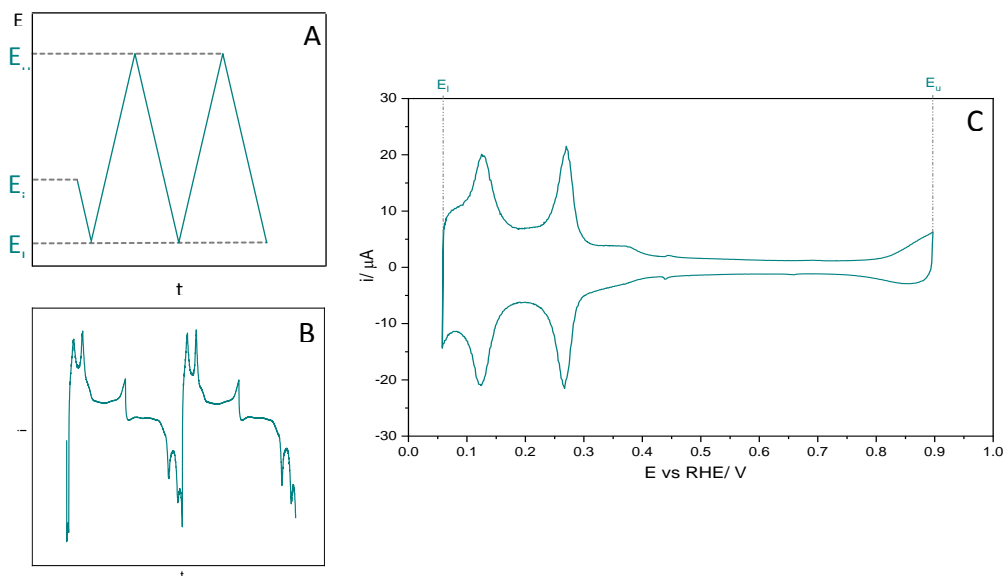


Figura 2-1 A) Barrido de potencial E-t en VC B) Barrido i-t. C) Voltagrama Pt policristalino en H_2SO_4 0.5M a 50 mV s^{-1}

El análisis del perfil voltamétrico permitirá estudiar los procesos que tienen lugar, así como la caracterización de las reacciones electroquímicas sobre superficies metálicas. En la morfología del perfil, elementos como la anchura y altura de los picos, el potencial al que aparecen o su simetría permitirán identificar reacciones o su reversibilidad, así como cuantificar las diferentes especies presentes. Asimismo, la variación de comportamiento de la corriente con la velocidad de barrido (v) servirá para establecer si el proceso está controlado por la difusión de las especies reactivas hacia la superficie ($i_p \propto v^{1/2}$) o asociado a especies adsorbidas (intensidad de pico (i_p) es proporcional a v). En este último caso, los picos del voltagrama pueden interpretarse en términos de las isothermas de adsorción que permiten interpretar lo que sucede en superficie. El potencial de pico se relaciona con la energía de adsorción (ΔG) que está vinculada con el potencial estándar y a su vez con la constante de equilibrio. La anchura de pico proporciona información sobre las interacciones laterales y el área del pico informa de la cantidad de especie adsorbida. También permitirá obtener valores como recubrimientos, electrones transferidos, y áreas activas.

2.1.2. Cronoamperometría

Es una técnica de salto de potencial que permite conocer parámetros cinéticos de la reacción en estudio^{26-27,29}. Se registra la variación de la corriente con el tiempo a partir de un pulso de potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

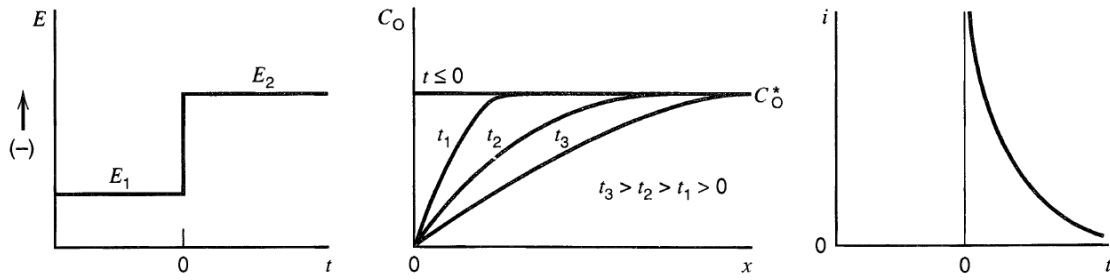
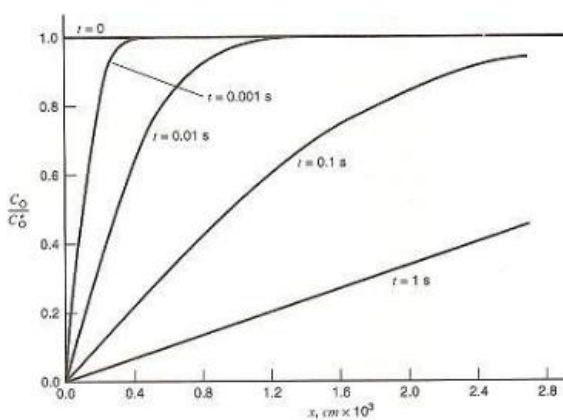


Figura 2-2. A) Pulso de potencial. En E_2 especie se reduce. B) Perfiles de concentración C) Registro de la corriente medida en función del tiempo ²⁷

El salto se produce desde un potencial E_1 , en el que no fluye corriente debido a que no existe reacción farádica, hacia un potencial E_2 , donde se produce reacción electroquímica. En el caso de que la reacción esté limitada por la difusión, la relación de corriente y potencial estará regida por la ecuación de Cottrell:

$$I(t) = nFA C_0 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (2)$$

En esta ecuación A es área de electrodo, C_0 es concentración y D es el coeficiente de difusión, (para electronos planos). La importancia de la ecuación de Cottrell (2) radica en que permite analizar la dependencia que existe entre el tiempo y dos variables fundamentales: corriente y difusión. En los procesos controlados por difusión cuando no existe agitación se registra una corriente que disminuye con el tiempo (Figura 2-2C). Para explicar este fenómeno es necesario observar la evolución de los perfiles de concentración con el tiempo (Figura 2-3). Conforme se incrementa el tiempo, el espesor de la capa de difusión (la zona donde se producen variaciones de concentración) aumenta, y por tanto el gradiente de concentración en la superficie del electrodo, $\left(\frac{\Delta C}{\Delta x}\right)_{x=0}$, disminuye y con ello la corriente (3).



$$J_{ox} = \frac{I}{nFA} = -D_{ox} \left(\frac{\Delta C}{\Delta x}\right)_{x=0} \quad (3)$$

Figura 2-3. Perfiles de concentración

2.1.3. Voltametría hidrodinámica

Obtener parámetros cinéticos de procesos en los que haya un control por difusión resulta complicado por su dependencia con el tiempo. El empleo de técnicas hidrodinámicas permite alcanzar un estado estacionario para la difusión, facilitando la tarea de analizar la cinética del proceso. Se caracterizan por generar transporte de materia mediante convección, empleando técnicas hidrodinámicas, lo que permite podrá controlar el espesor de la capa de difusión al forzar el transporte de materia desde el seno hacia la superficie electródica. La convección puede producirse mediante el movimiento del electrodo al tiempo que la disolución permanece quiescente (electrodo de disco rotatorio de menisco colgante HMDE) o bien que el electrodo permanezca estacionario mientras la disolución es inyectada sobre su superficie (impinging jet system). En este trabajo se desarrollarán ambas técnicas.

2.1.3.1. Voltametría de electrodo de disco rotatorio (RDE)

Consiste en la rotación de un electrodo sobre una disolución quiescente. Durante esta rotación y con las condiciones hidrodinámicas controladas, la disolución se desplaza radial y tangencialmente hacia la superficie electródica (Figura 2-4). Bajo estas circunstancias y según la ecuación de Levich (4) será posible controlar el espesor de la zona de difusión ya que es proporcional a la velocidad de rotación.

$$\delta = 1.61D^{3/3}v^{1/6}\omega^{-1/2} \quad (4)$$

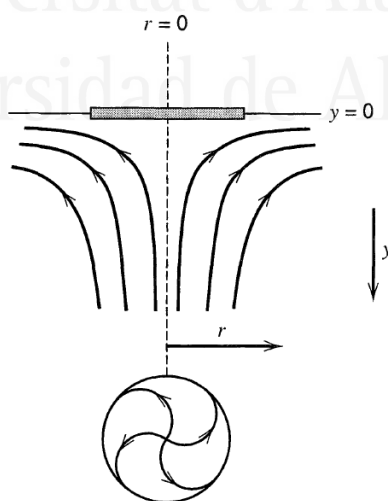


Figura 2-4. Corriente de convección en el electrodo de disco rotatorio²⁹⁻³⁰

Dado que el transporte es uniforme, la concentración de electrolito en la superficie será constante y el espesor de esta zona de difusión también será constante. De esta forma se

cumplen las condiciones del estado estacionario. Aplicando la ecuación de Levich a las medidas experimentales de RDE se observa que se alcanza un valor máximo de corriente denominada corriente límite de difusión (5)

$$i_d = 0.62nFAD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad (5)$$

donde n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday. El resto de parámetros dependen o bien del electrodo (ω es la velocidad angular (rads^{-1}), A es el área superficial del electrodo,) o bien del electrolito (D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática y C_0 es la concentración en el seno). En este caso, la técnica de RDE fue acoplada a los electrodos monocristalinos mediante el electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD). El electrodo se centra en el eje vertical del aparato de manera que incluso durante la rotación del sistema la superficie electródica permanezca plana y estable. Al contactar con la disolución a través de la configuración de menisco colgante este permanecerá inalterado, aunque se aumente la velocidad de rotación.

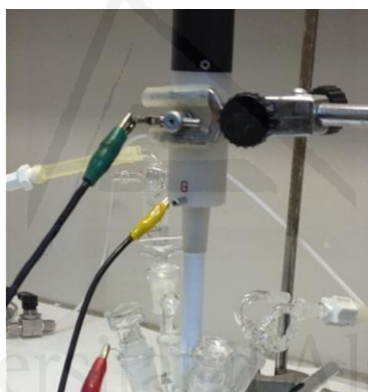


Figura 2-5. Montaje experimental de un sistema de electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD).

Este sistema se utilizará para estudiar la reacción de reducción y oxidación de peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro. Las curvas se registraron a diferentes velocidades de barrido. Para todos estos experimentos se empleó un motor de rotación Radiometer Analytical (Model EDI101) (Figura 2-5).

2.1.3.2. Impinging jet flow

La técnica de impinging jet flow es la segunda técnica hidrodinámica que se desarrollará. Acoplada a la voltametría permite medir la corriente generada por un electrodo plano estacionario cuando un flujo de disolución es inyectado de forma controlada sobre su superficie.

La técnica consiste en situar un capilar cerca de un electrodo de superficie plana, en este caso un monocristal y, mediante el uso de unas buretas electrónicas dosificar disolución a flujo, volumen y potencial controlado. La dosificación en continuo durante la medida o la formación del menisco de esta forma lleva aparejado un exceso de volumen que será desalojado mediante otro capilar secundario conectado a una bomba de extracción lo que permite que el nivel de la celda permanezca siempre constante.

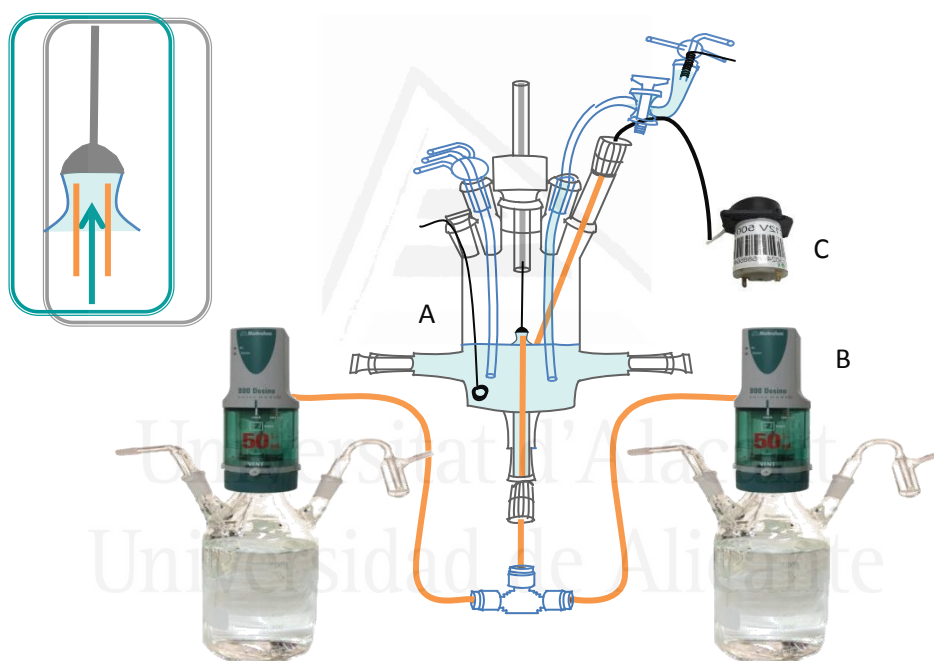


Figura 2-6. Configuración de trabajo de la impinging jet flow system. A) Celda electroquímica. B) Bombas peristálticas. C) Bomba de extracción

Se emplea una celda de tres electrodos tal y como se explicó en el apartado (2.4.3) pero adaptada a las necesidades de esta técnica (Figura 2-6). Además de las aberturas para de los tres electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo), esta celda precisa boquillas para para el capilar de entrada y salida de la disolución. Durante su desarrollo dos tipos de celdas fueron empleadas. Inicialmente, el capilar era de sílice de 0.53 mm y 0.1 μm y se introducía desde la parte inferior de la celda. La fragilidad del material condujo a una evolución de la técnica.

Gracias a la inserción de un capilar de PEEK se consiguió un capilar igualmente inerte pero más resistente. Además, mediante la inyección mecánica de las bombas peristálticas al no ser necesario emplear la gravedad como en los inicios de ese sistema, se pudo cambiar la configuración de la celda insertando el capilar a través de entradas laterales (Figura 2-7).

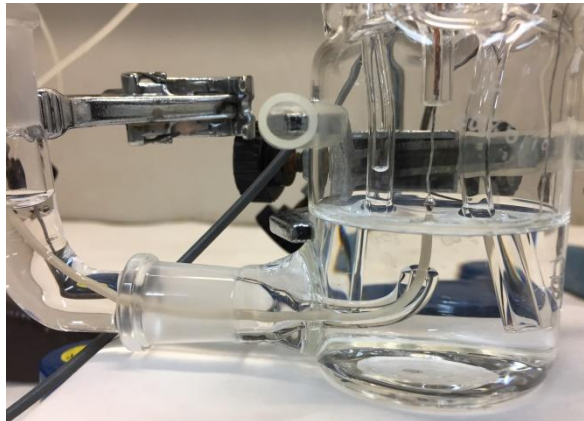


Figura 2-7. Configuración de impinging jet flow con celda de entrada lateral para el capilar de dosificación.

Este sistema presenta múltiples ventajas frente a otras técnicas electroquímicas. En algunos casos permite realizar estudios más rigurosos de las condiciones reales. El control electroquímico sobre el electrodo se mantiene todo el tiempo que está configurado menisco entre la superficie y la disolución. Por tanto, el área en contacto entre la superficie del electrodo y el electrolito es constante. Pero esto no solo sucede durante la medida en estático. Dado que el capilar se encuentra dentro del menisco permite inyectar disolución, cambiar de reactante o realizar depósitos en configuración de menisco sin perder el control del potencial (Figura 2-6). Es posible, por ejemplo, caracterizar el electrodo, depositar un adátomo, caracterizar el depósito y realizar la medida de estudio electrocatalítico únicamente variando la fuente de la dosificación y manteniendo en todo momento las mismas condiciones. El volumen dosificado es pequeño y no se alteran las condiciones de la celda. De esta forma, no es necesario exponer el electrodo a la atmósfera o perder el control electroquímico debido a la necesidad de cambiar de célula o cambiar la disolución electrolítica en la célula como ocurre en otras técnicas electroquímicas como el electrodo rotatorio. Por tanto, permite un ajuste preciso de las condiciones experimentales ya que mantiene un entorno óptimo, en lo que respecta a la limpieza, durante tiempos más prolongados. No solo la disolución del menisco se está renovando continuamente, sino que de esta forma se evita la contaminación procedente del seno de disolución puesto que se dosifica desde un depósito externo.

Otra ventaja es que los productos o subproductos de reacción no interfieren en la medida electroquímica ya que son eliminados inmediatamente gracias a la renovación constante del menisco. Este hecho es importante en reacciones como la ORR cuya medida se puede ver interferida por la presencia de peróxido de hidrógeno.

Además, este sistema representa una gran ventaja frente a otras células electroquímicas de flujo. En éstas el cambio de disolución es manual y no es posible un control preciso de la dosificación. Con el sistema de impinging el sistema está automatizado la inyección de disolución es rápida y controlada tanto en volumen como en flujo. También supone una mejora frente al sistema del electrodo rotatorio de menisco colgante (RDE)(HMRD) ya que se mejora la definición de la corriente límite³¹⁻³², principalmente debido a la limpieza. En lo que respecta a las corrientes de difusión es posible observar mayores corrientes en el caso del impinging y menores espesores de la capa de difusión, todo ello dependiente del flujo y de la posición del capilar. Además, como se ha comentado anteriormente se mantienen las condiciones electroquímicas y no se pierde el control de potencial o se expone el electrodo a la atmosfera como sería necesario en el RDE al ser necesario un cambio de célula.

En lo que respecta al estudio teórico de la voltametría hidrodinámica, la denominada configuración chorro-pared (“wall-jet”) fue establecida por Glauert³³. Analizó el movimiento del fluido y, posteriormente, Yamada y Matsuda³⁴ obtuvieron una expresión para la corriente límite en condiciones de flujo laminar. Esta ecuación fue ratificada al ser también alcanzada por Albery³⁵. Posteriormente grupos como el de R. Compton³⁶⁻³⁹ continuaron estos estudios, principalmente mediante el uso de sistemas de modelización⁴⁰.

La expresión de la corriente límite de difusión (6) establecida para los sistemas chorro-pared es:

$$i_l = 1.59knFD^{2/3}\nu^{-5/12}V_f^{3/4}a^{-1/2}r^{3/4}C^0 \quad (6)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática de la disolución, V_f es el caudal inyectado, a es el diámetro del capilar circular, r es el radio del electrodo plano, C^0 la concentración del seno y $k = (k')^{1/4}$ donde k' es un factor proporcional obtenido en el desarrollo de la ecuación cuando se supone que la velocidad típica es proporcional a la velocidad principal en un capilar circular³⁴. De la ecuación se desprende que la densidad de corriente es proporcional al radio. Por tanto la superficie del sistema wall-jet no es uniformemente accesible^{33, 41}. La densidad de corriente será mayor en el centro y disminuye conforme el radio se incrementa (Figura 2-8).

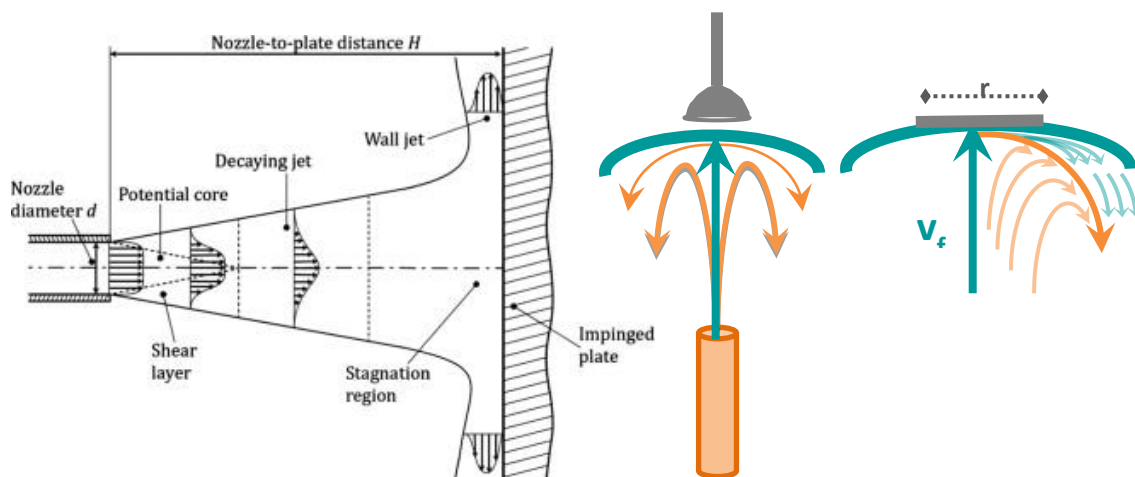


Figura 2-8. Distribución de densidad de corriente en función

Dado que se produce la renovación continua del menisco se puede esperar que el espesor de la capa de difusión sea independiente del tiempo. Este es un comportamiento similar al que tiene lugar en RDE. Pero debido a la distribución de corriente no es uniforme, como ocurre en RDE, y será necesario modificar la ecuación de Tafel para obtener información cinética. De esta forma se modifica la utilizada para el electrodo rotatorio.

$$\ln\left(\frac{i}{i_L - i}\right) = \ln\left(\frac{k'}{k'_d}\right) = cte + \frac{\alpha EF}{RT} \tag{7}$$

El hecho de que la distribución de corriente no sea uniforme produce que la transferencia de masa sea mayor en el centro y la curva potencial/corriente esté más expandida que para un electrodo uniforme (Figura 2-8).

Para llevar a cabo la técnica de impinging jet flow se emplearon buretas electrónicas Methrom Dosinos 800 con unidades de dosificación 807 conectadas a un Dosino interface que permite controlar digitalmente el sistema.

2.2. Caracterización de las superficies monocristalinas de Pt y Au

Caracterizar una superficie monocristalina implica determinar su estructura, por tanto, la disposición atómica, defectos, escalones, etc. así como la naturaleza y disposición de las especies adsorbidas y la reactividad que se pueda producir en estas condiciones. La caracterización superficial de los electrodos monocristalinos empleados puede realizarse mediante técnicas microscópicas como el STM (microscopía de barrido túnel) o bien con sistemas de UHV (ultra alto vacío). Estos últimos presentan mucha complejidad experimental. Una técnica sencilla y rápida de caracterizarlos es la voltametría cíclica. El perfil voltamétrico es tan sensible a la estructura superficial de los monocristales que permite obtener información sobre las condiciones superficiales, los procesos que tienen lugar, así como a la composición de la disolución, ya que es sensible a la contaminación incluso a nivel de trazas.

2.2.1. Electrodo monocristalino de platino

Los perfiles de voltametría cíclica de los electrodos de platino son característicos para una superficie definida en un electrolito concreto. A lo largo de esta tesis se emplearon como electrolitos disoluciones de ácido perclórico y ácido sulfúrico. El ácido perclórico no presenta adsorción específica de los iones del electrolito, mientras que en sulfúrico existe una adsorción fuerte de (bi)sulfato lo cual desplaza los picos característicos. El barrido voltamétrico se realiza entre dos límites de potencial impuestos tanto por la evolución de hidrógeno a potenciales bajos ($\sim 0.06\text{V}$) como por oxidación de la superficie a potenciales altos ($\sim 0.9\text{-}1.0\text{V}$). La presencia de óxidos de platino, desordena la estructura superficial, introduce defectos y por tanto altera la carga correspondiente al monocristal.

Como se indicó anteriormente los perfiles son característicos de la estructura superficial y la composición de la disolución (perclórico/sulfúrico), pero a potenciales suficientemente bajos los tres planos solapan en ambos medios (Figura 2-9). Esa zona se corresponde con adsorción/desorción de hidrógeno. Al potencial en el que se diferencian, es cuando se producen los procesos asociados a la adsorción de aniones.

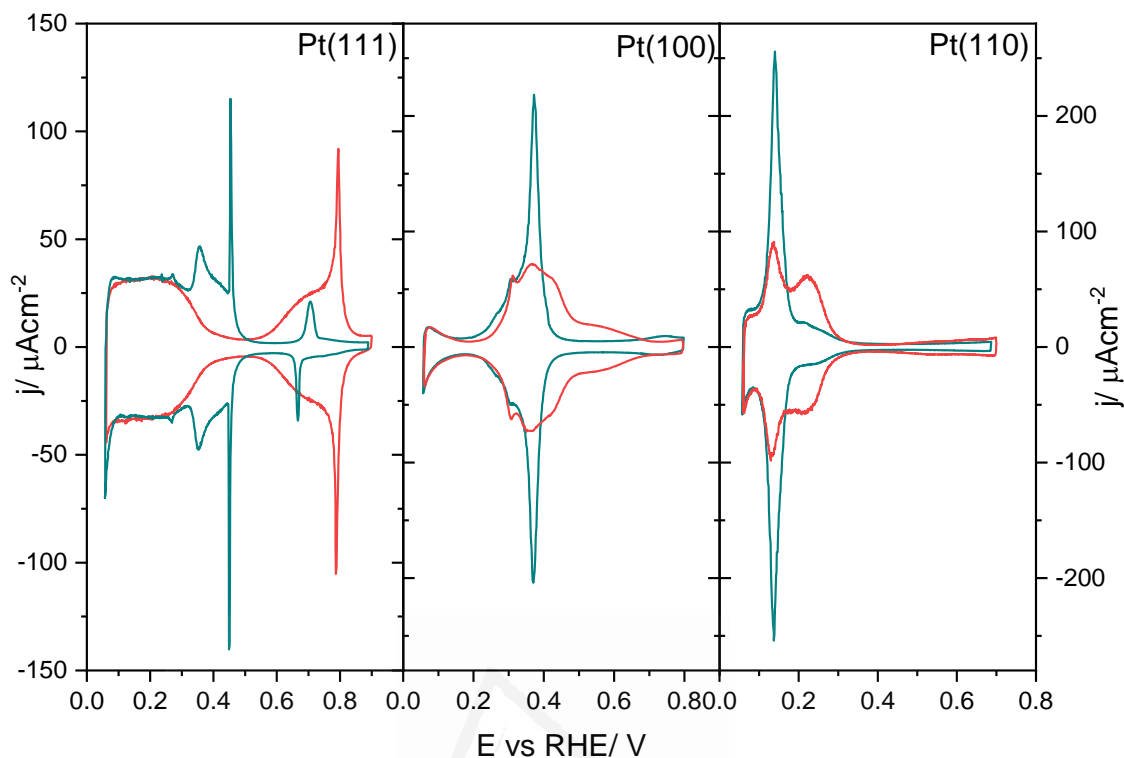


Figura 2-9. Voltametría cíclica a 50 mV s^{-1} de los planos base de platino en: A) Línea verde: H_2SO_4 0.5M y B) línea roja: HClO_4 0.1M.

En el caso del Pt(111) en ácido sulfúrico se aprecian dos regiones, una a bajos potenciales (entre 0.06 y 0.3 V) correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno y otra de aniones a potenciales más altos correspondiente a la adsorción/desorción de sulfato. En esta segunda zona aparece un mínimo seguido de un pico a 0.35 V. Posteriormente se observa otro pico mucho más agudo (0.44 V) que se corresponde con la transición de fase hasta llegar a potenciales entre 0.6-0.7 V donde se observan dos picos asimétricos en la región de carga capacitiva. En comparación, en ácido perclórico no existe adsorción específica y se observan solo dos regiones en el voltagrama. La primera también se corresponde con la región de hidrógeno y se solapan en ambos medios, pero a potenciales altos (0.55-0.85V) aparece una nueva zona asociada a adsorción/desorción de OH aunque, también se observa un pico agudo en 0.8 V.

Para los procesos de adsorción, es posible determinar la carga de los mismos, mediante la integración de las curvas. Estos procesos de adsorción tienen una naturaleza pseudo-capacitativa, ya que son muy rápidos. De esta forma no es posible distinguirlos de los procesos de carga de doble capa. Mediante esta integral se obtiene la carga debida a la adsorción entre dos valores de potencial (8).

$$C = \frac{j}{v} = \frac{dQ}{dE} \rightarrow Q = \int_{E_i}^{E_f} j dt = \int_{E_i}^{E_f} j \frac{dt}{dE} dE = \int_{E_i}^{E_f} j \frac{1}{v} dE = \int_{E_i}^{E_f} \frac{j}{v} dE \quad (8)$$

El recubrimiento podrá obtenerse integrando el área que se encuentra bajo los picos asociados a la adsorción. Será necesario realizar una corrección debida a la contribución de la doble capa. Esta corrección suele ser arbitraria, pero permite obtener la carga farádica asociada.

Los valores de carga obtenidos se pueden relacionar con los valores esperables para procesos que transfieren un electrón por átomo de superficie (Tabla 1), permitiendo calcular recubrimientos.⁸

Tabla 1. Para los planos base de platino los datos correspondientes a la carga de un electrón por átomo en superficie y de densidad atómica⁸

	$N \cdot (10^{-5}) / \text{cm}^{-2}$	$q_{ML} / \mu\text{Ccm}^{-2}$
Pt(111)	1.50	240.3
Pt(100)	1.30	208.1
Pt(110)	0.92	147.1



Figura 2-10. Voltagrama de Pt(111) en H_2SO_4 0.5M a 50 mV s^{-1} tras *flame annealing*

El primer voltagrama Pt(111) en H_2SO_4 fue obtenido por J. Clavilier en 1980 tras desarrollar el método de “*flame annealing*” (Figura 2-10)²⁰. Se integró toda la carga y se obtuvo el valor de $240 \mu\text{Ccm}^{-2}$ que se correspondía perfectamente con un electrón por átomo de platino. Se presumió que toda esa carga era debida a hidrógeno, aunque actualmente se sabe que parte de esa carga corresponde a los procesos de adsorción del anión. Para poder distinguir los procesos que tienen lugar se utilizó el método de desplazamiento de carga con CO ⁴²⁻⁴⁶. A potenciales bajos se obtuvo una densidad de carga de $160 \mu\text{Ccm}^{-2}$ que se corresponde con un recubrimiento de hidrógeno de 2/3 (de cada tres átomos en superficie dos están cubiertos). No es posible conseguir una monocapa completa de hidrógeno debido a que cuando se llega a

2/3 comienza a formarse hidrógeno molecular. Cuando aumenta el potencial, el hidrógeno adsorbido se desorbe y comienza la adsorción de sulfato⁴⁵. Cuando se llega a un recubrimiento de sulfato dado, se produce una reorganización y aparece el pico correspondiente a la transición de fase desorden/orden en la capa de aniones adsorbidos (2.3.3), para formar una estructura denominada “mariposa”. Esta estructura $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ fue identificada por STM⁴⁷. Mediante STM y medidas coulométricas⁴⁸⁻⁵⁰ se ha calculado que el recubrimiento de sulfato es de 0.2. El desplazamiento de CO en este caso proporciona una carga de $\sim -92 \mu\text{Ccm}^{-2}$.

En HClO_4 si se integra se obtiene una densidad de carga mayor a $240 \mu\text{Ccm}^{-2}$. En la zona de potenciales bajos también se obtuvo un valor de $160 \mu\text{Ccm}^{-2}$. A medida que se aumenta el potencial el hidrógeno se desorbe y la superficie no tiene ni hidrógeno ni anión. A potenciales donde aparece la segunda señal ($E > 0.60 \text{ V}$), no es posible hacer el desplazamiento con CO ya que se oxidaría a CO_2 . Utilizando yodo como agente de desplazamiento se comprobó que en esa zona había desplazamiento carga negativa^{43, 51}. Se demostró que había adsorción de anión y, dado que el perclorato no se adsorbe, se concluyó que se debía a la adsorción de hidróxido. Se repitió este experimento en HF. Dado que el fluoruro es muy pequeño, está muy solvatado y no forma compuestos de coordinación su comportamiento sería similar al perclorato. Al obtener el mismo resultado se reforzó la teoría de que el perclorato es una especie que no se adsorbe y que la señal obtenida para potenciales superiores a 0.6 V es debida a la adsorción de OH.

En el caso del Pt(100) la respuesta en ácido perclórico y sulfúrico es similar. A bajos potenciales las densidades de corriente coinciden y los potenciales de pico son bastante similares. La mayor diferencia se observa en la anchura de pico a aproximadamente 0.4 V. Debido a la presencia de aniones sulfato este será más picudo e intenso y más ancho en el caso del perclórico. En ácido sulfúrico se observa un pico a 0.38V correspondiente a la adsorción de sulfato acoplada a la desorción de hidrógeno (terrazas de simetría 100).

En el Pt(100) en perclórico la densidad de carga integrada es de $260 \mu\text{Ccm}^{-2}$. En la transferencia de un electrón por átomo de platino la densidad de carga esperable es de $210 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y para la superficie reconstruida de $240 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Al realizar el experimento de desplazamiento de CO en la primera región de potencial se obtuvo una densidad de carga de 200, que se corresponde con la carga debida al hidrógeno. En la otra región de potencial un valor de $60 \mu\text{Ccm}^{-2}$ debido a la presencia de OH.

En el caso del Pt(110) existen grandes diferencias en el perfil en ambos medios. En ácido sulfúrico se observan tres zonas. Primero un pico reversible a 0.14 V debida a la adsorción/desorción competitiva de hidrógeno y aniones sulfato. Una zona entre 0.2-0.3 V, cuanto menor sea la corriente en esta zona mejor la calidad del electrodo. A potenciales

mayores se observa la zona de doble capa aparente. En ácido perclórico sin embargo aparecen dos picos con una corriente mucho menor a 0.14 y 0.25 V. En este caso la carga del electrodo es de $220 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Mediante el desplazamiento de carga con CO^{\ominus} se estableció que la contribución de un átomo de hidrógeno por átomo de Pt es de $147 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y el resto de adsorción/desorción de aniones.

2.2.2. Modificadores superficiales en electrodos monocristalinos de platino

La modificación superficial consiste en la adsorción de átomos o moléculas sobre la superficie de metales nobles. Este fenómeno es ampliamente estudiado en electrocatálisis ya que permite variar la actividad o selectividad de una reacción electroquímica al actuar sobre el mecanismo de reacción.

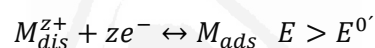
Se han distinguido tres tipos de interacción posibles entre el átomo adsorbido (adátomo) y el sustrato⁵²:

- El adátomo puede alterar las *propiedades electrónicas* del sustrato. De esta forma se varían las energías de enlace de reactivos e intermedios adsorbidos con la superficie modificando la reactividad.
- Puede generarse un efecto de *catálisis bifuncional*. Este tipo de efecto aparece cuando dos especies son necesarias para la reacción, y cada una de ellas se adsorbed de forma preferencial bien sobre la superficie original bien sobre el adátomo, consiguiéndose una catálisis efectiva.
- El adátomo también puede bloquear sitios en superficie pudiendo, incluso inhibir una determinada reacción, es el denominado *efecto del tercer cuerpo*. Si un subproducto de una reacción actúa como veneno, este tipo de interacción puede bloquear únicamente sitios donde se favorece esta reacción. De esta forma se estaría propiciando un incremento de la actividad de la reacción principal.

La modificación de superficies metálicas depositando adátomos se ha confirmado como una alternativa viable a las aleaciones metálicas a la hora de estudiar la actividad catalítica de algunas reacciones. Resulta ventajoso ya que trabajar con aleaciones implica un gran control de las condiciones experimentales. No solo es necesario controlar la estabilidad de la aleación sino también su composición y estructura y esto supone una enorme carga instrumental en los estudios a realizar. Sin embargo, empelando superficies monocristalinas con depósitos de adátomos es posible la preparación de superficies de variada composición, estructura y propiedades de una manera sencilla y en la mayoría de los casos sin alteración de la estructura

del sustrato una vez termina el proceso. Este depósito es sensible a la orientación superficial y por tanto sus propiedades, actividad como perfil voltamétrico variarán con la simetría a nivel atómico del electrodo. Estos depósitos pueden dar lugar a submonocapas, monocapas o multicapas, pero estas multicapas deben presentar un espesor menor a 5 capas, ya que para depósitos mayores las propiedades del sustrato se perderían.

Existen varios mecanismos de depósito de ad-capas sobre superficies metálicas. Se puede efectuar tanto por *depósito UPD* (“*underpotential deposition*”) como por *adsorción irreversible*. En el primero, el depósito se realiza mediante un barrido de potencial en una celda que contiene una disolución con iones del metal a depositar. Existe un equilibrio interfase/disolución que permite modificar el recubrimiento de adátomo en función del potencial aplicado teniendo en cuenta los parámetros propios de la especie en disolución. La adsorción a nivel de monocapa⁵³ de un metal sobre un sustrato metálico de diferente naturaleza se produce a potenciales más positivos que el termodinámico correspondiente al depósito másico del metal y según un proceso reversible y controlado por isotermas:



El método de adsorción irreversible consiste en sumergir un electrodo a circuito abierto a tiempo controlado en una disolución de concentración conocida del ion metálico. El recubrimiento puede variar en función de la concentración y el tiempo de depósito⁵⁴⁻⁵⁷. Dado que el depósito se realiza antes de transferir el electrodo a la celda no existe equilibrio ni control de potencial. Posteriormente se enjuaga y transfiere a la celda. La disolución de la celda no contiene metal, solo electrolito, pero los adátomos adsorbidos se mantienen en superficie y las adcapas conservan la estabilidad tanto en estructura como en recubrimiento, siempre que el potencial se mantenga entre unos límites determinados. Finalmente, se realizan ciclos voltamétricos que permitan caracterizar la estabilidad del adátomo y el rango de potencial en el que la monocapa permanece estable^{54, 58-60}. Durante esta tesis se estudiará la adsorción irreversible de átomos del bloque p (Sn, Te, Bi, As, Sb, etc.) sobre algunos electrodos monocristalinos.

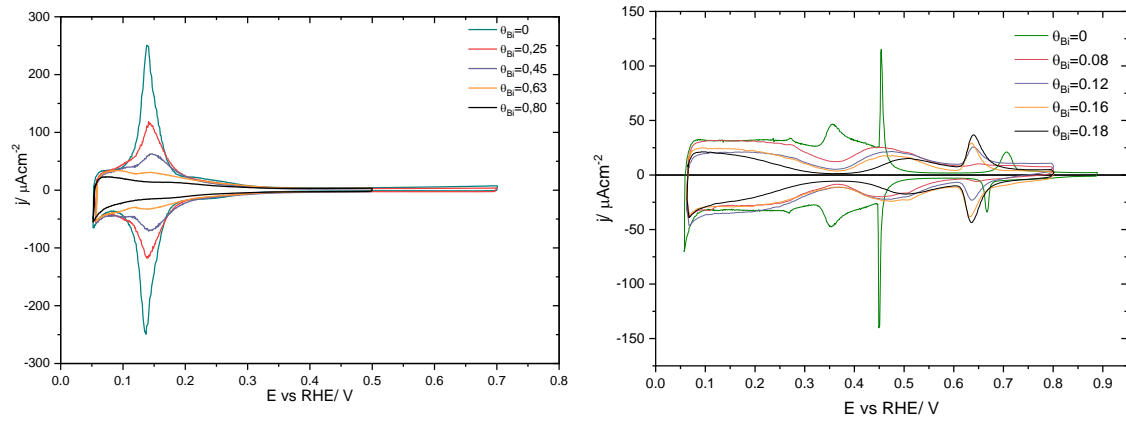


Figura 2-11. Voltagrama cíclico en H₂SO₄ 0.5M a 50 mV s⁻¹ con distintos recubrimientos Pt(hkl)/Bi. A) Pt(110), B) Pt(111).

El perfil voltamétrico se modifica con los diferentes recubrimientos en superficie. En el caso de la Figura 2-11A es posible observar el bloqueo de la superficie y la supresión del pico reversible característico de adsorción/desorción de hidrógeno del Pt(110), según se va depositando el Bi. En función de cada adátomo y de la estructura superficial del electrodo se obtendrán diferentes perfiles característicos. En muchos casos, los adátomos pueden sufrir procesos redox, que permiten determinar su recubrimiento. En la Figura 2-11B en el Pt(111) aparece un nuevo estado de adsorción al aumentar el recubrimiento de Bi a un potencial próximo a 0.62V mientras disminuyen los picos que representan los estados de adsorción del hidrógeno y (bi)sulfato. Este proceso redox superficial y reversible puede relacionar la cantidad de adátomo en la superficie con la carga de adsorción de Pt libre. Gracias a esto es posible calcular la estequiometría de la reacción superficial, relacionando la carga de los procesos sobre el Pt con la carga del proceso redox del Bi.

$$Q_{Pt} = Q_{Pt(hkl)}^0 - \frac{b}{n} Q_M \tag{9}$$

donde b es el número de sitios de la superficie bloqueados, n el número de electrones intercambiados por el adátomo (M), $Q_{Pt(hkl)}^0$ es la densidad de carga correspondiente a la transferencia por átomo de platino superficial (1 electrodo por átomo) y $Q_{Pt(hkl)}$ la carga medida para los proceso de adsorción sobre platino en presencia del adátomo. De esta forma, si se conoce la estequiometría asociada al proceso de adsorción, el recubrimiento se define como (10) :

$$\theta = \frac{Q_{Ad}}{nQ_{Pt(hkl)}} = \frac{\int_{E_i}^{E_f} \frac{j}{v} dE}{nQ_{Pt(hkl)}} \tag{10}$$

En esta expresión Q_{Ad} es la densidad de carga de oxidación del adátomo. Cuando se desconoce esta estequiometría es posible relacionar el recubrimiento con el pico de adsorción/desorción de hidrógeno. Dado que las especies adsorbidas en superficie bloquean sitios en la superficie del metal, cuanto mayor es la cantidad adsorbida menor serán los sitios disponibles para llevar a cabo la adsorción/desorción de hidrógeno y este pico disminuirá. Relacionando ambos parámetros y normalizando mediante la carga del electrodo libre se obtiene:

$$1 - \theta = \frac{Q_{Pt(hkl)}}{Q_{Pt(hkl)}^0} \quad (11)$$

2.2.3. Electrodo monocristalino de oro. Comportamiento electroquímico

El oro es un electrodo polarizable pero como metal electroactivo se considera menos sensible que el platino. El ordenamiento superficial se ve menos afectado por oxígeno en el tratamiento previo por lo que no será necesario introducir el electrodo en un balón con atmósfera reductora (2.4.2). Únicamente se llevará a cabo el flame-annealing enfriando al aire y recubriendo después el electrodo con una gota de agua ultrapura para evitar la contaminación durante su transferencia a la célula electroquímica.

El comportamiento electroquímico de los monocristales de oro en medio ácido $HClO_4$ 0.1M a $50mV s^{-1}$ de los planos base de oro se muestra en la Figura 2-12. Existen ciertas diferencias básicas a la hora de analizar el comportamiento de estos monocristales frente a los electrodos de platino. Por un lado los procesos de evolución de hidrógeno tiene lugar a potenciales significativamente más bajos que el del equilibrio (0 V vs. RHE) y por otro, no es posible adsorber CO en la superficie lo que imposibilita realizar experimentos de desplazamiento.

La voltametría es sensible a la estructura, ya que la morfología de los perfiles es característica de cada plano base. En ácido perclórico no existe adsorción específica aunque en la zona de doble capa hay cierta adsorción de anión sensible a la estructura superficial.

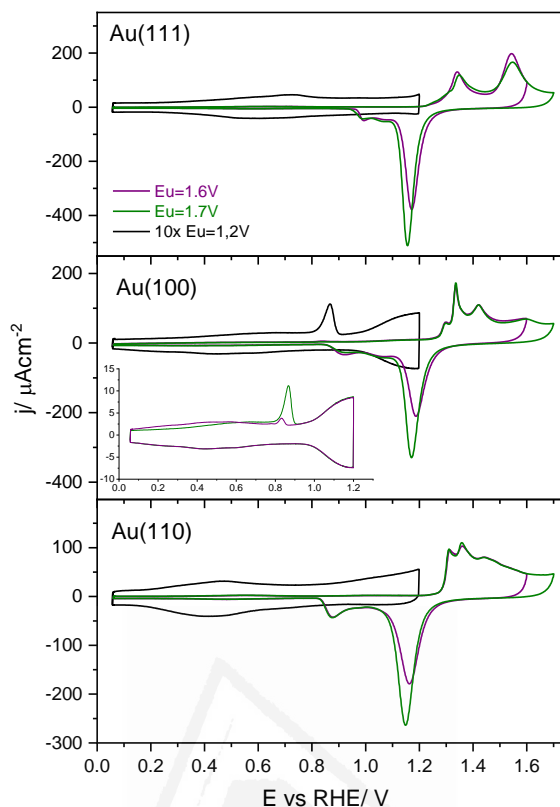


Figura 2-12. Voltagrama cíclico de los planos de base de oro en HClO_4 0.1M a 50 mV s^{-1} hasta límite de potencial 1.2 (ampliado x10), 1.6 y 1.7V. El recuadro se corresponde con los dos primeros ciclos de Au(100) en zona de doble capa.

En el caso de los monocristales de oro se diferencian dos regiones:

- Una primera zona denominada generalmente *doble capa* ($E < 1.2 \text{ V}$). Las corrientes observadas se deben a corrientes capacitivas debidas a la carga de la doble capa eléctrica. Dado que el oro no es activo para la adsorción de hidrógeno no se observarán corrientes pseudo-capacitativas para este proceso, como sucedía en platino. Tras el tratamiento térmico, las superficies corresponden a una superficie reconstruida (mayor densidad atómica) (2.3.3) . Si la inmersión del electrodo se realiza a potenciales bajos y comienza a registrarse el perfil voltamétrico, se observa un pico a 0.86V en el caso del Au(100) y a 0.72V en Au(111). Este pico es debido al fenómeno de eliminación de la reconstrucción (2.3.3) que se relaciona con el ordenamiento superficial. La eliminación de la reconstrucción produce un pico puesto que, al cambiar la superficie, su carga cambia abruptamente. Ese pico suele disminuir en el segundo barrido (Figura 2-13). En el ciclo inicial, tras el tratamiento a la llama, la reconstrucción superficial es completa. Sin embargo, en el barrido negativo al volver a potenciales bajos, el proceso de formación de

la reconstrucción es lento^{31, 61}, y durante el tiempo de barrido, la formación de la superficie reconstruida no es completa. Si se mantuviera el potencial en estos valores próximos a 0 V durante tiempos largos se volvería a observar el mismo perfil que en el primer ciclo.

En la voltametría, la dependencia de la formación de la reconstrucción con el tiempo se puede observar al cambiar la velocidad de barrido. Cuanto menor es la velocidad de barrido, más aumenta el pico en el barrido positivo asociado a la eliminación de la reconstrucción.

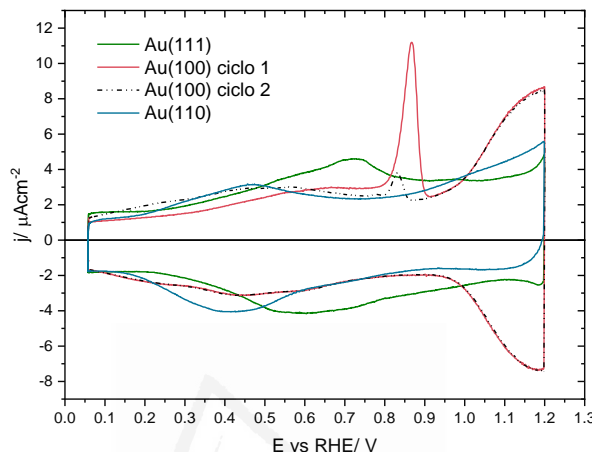


Figura 2-13. Voltametría cíclica de la zona de doble capa de los tres planos base de Au en HClO₄ 0.1M a 50 mV s⁻¹

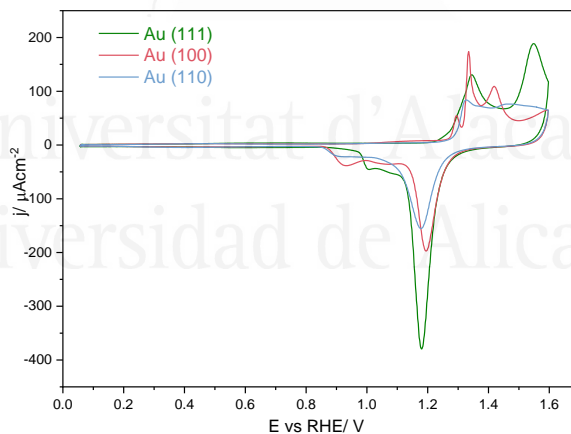


Figura 2-14. Voltametría cíclica de la zona de potenciales altos de los tres planos base de Au en HClO₄ 0.1M a 50 mV s⁻¹

- La segunda región que comprende la zona de potenciales entre 1.2 y 1.7V. Cuando se aumenta el potencial a partir de 1.2V se oxida la superficie apareciendo en la voltametría diferentes picos en función del plano base correspondiente. En el barrido negativo se observan varios picos debido a la reducción de los óxidos superficiales. El perfil es asimétrico entre la oxidación y la reducción por lo que la reacción es irreversible y además dependiente de la velocidad de barrido. Esta segunda zona también presenta sensibilidad

estructural a la superficie electroquímica. A pesar de oxidar, la superficie el perfil voltamétrico no se ve alterado significativamente con los ciclos en esta zona. Por este motivo se ha utilizado para caracterizar las superficies monocristalinas de oro.

2.2.4. Potencial de carga cero

El potencial de carga cero (*potential of zero charge, pzc*) permite caracterizar la interfase electrodo-electrolito. Se puede definir como el potencial al cual no existe exceso de carga en la superficie electródica. A potenciales superiores, la superficie tendría carga positiva y a potenciales inferiores estaría cargada negativamente. Es una de las propiedades que más interesan en electroquímica interfacial. Es una propiedad electroquímica que puede asimilarse a la función de trabajo de un metal en ultra alto vacío (UHV), ya que se puede establecer una relación entre ambos⁶². Ambos parámetros son dependientes del ordenamiento superficial.

En el caso de electrodos de oro y plata⁶³ este valor se puede obtener de forma sencilla. Según la teoría de la doble capa el Modelo de Gouy-Chapman realizando una voltametría a potenciales bajos, es posible observar un mínimo en la capacidad diferencial de la doble capa⁶⁴ (Figura 2-15B). Este mínimo se corresponde con el pzc. En la teoría de la doble capa, el modelo de Gouy-Chapman-Stern encaja con este comportamiento en disoluciones diluidas ya que la capacidad se comporta como un coseno hiperbólico^{27, 65} en el que aparece un mínimo (Figura 2-15A). Al aumentar la concentración desaparece, al dominar el término de Helmholtz. Este tipo de interfases son conocidas como interfases idealmente polarizables, donde no existe transferencia de carga por procesos faradaicos.

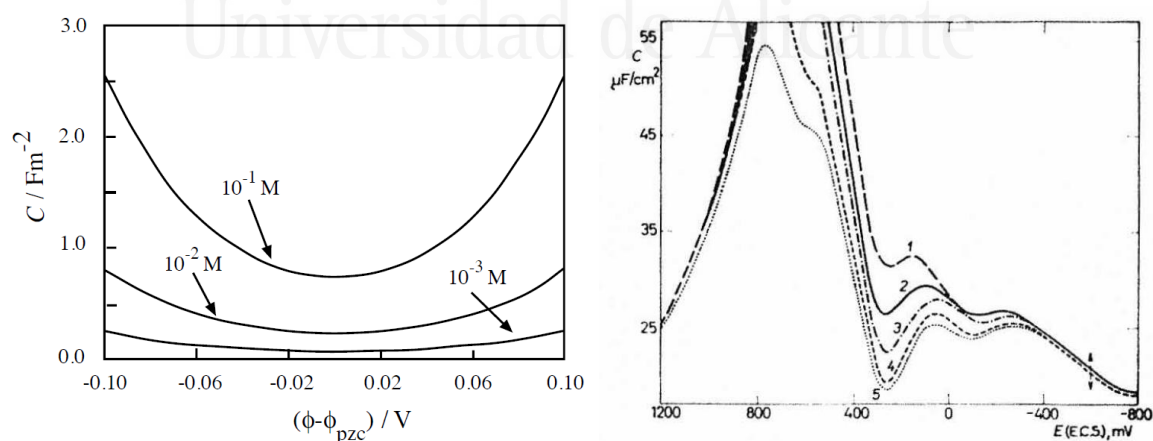


Figura 2-15. A) Capacidad de Gouy-Chapman para una disolución acuosa a varias concentraciones de un electrolito 1-1⁶⁵. B) Curvas de capacidad frente a potencial en NaF a diferentes concentración con Au(111)⁶⁴.

El potencial de carga cero se ha determinado para diferentes orientaciones superficiales en electrodos monocristalinos de oro (Figura 2-16) y se observa que el pzc es máximo para los planos de base pero a medida que se aumenta la densidad de escalones el valor disminuye ⁶⁶. En el caso del oro el potencial de carga cero más negativo sería el Au(210).

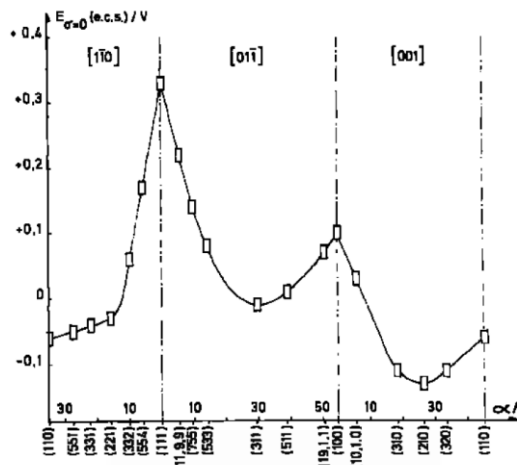


Figura 2-16. Potencial de carga cero de Au obtenido mediante el mínimo de la curva de capacidad ⁶⁶

Para explicar el comportamiento de las superficies escalonadas es necesario comparar el potencial de carga cero con la función de trabajo, y por tanto realizar una analogía entre electroquímica (interfase metal/disolución) y ultra alto vacío (UHV) (metal/vacío). Ambos parámetros miden la diferencia de potencial entre dos fases, pero la existencia de la disolución cambia el potencial superficial del metal y crea una contribución bipolar debida a la orientación de los dipolos del agua. Por tanto, analizando el comportamiento de la función de trabajo es posible observar que disminuye al introducir escalones debido al efecto Smoluchowski (que lo relaciona con el momento dipolar). De esta forma tanto la función de trabajo como el pzc disminuyen con la densidad de escalones.

Cuando existen procesos de adsorción no se puede separar la carga debida a procesos farádicos asociados a estos procesos de adsorción rápidos de la asociada a doble capa. En el caso del platino existe adsorción de aniones, hidróxidos o hidrógeno por lo que no es posible más que la medida de la carga total. En presencia de adsorción específica no es posible aplicar el modelo de Gouy-Chapman.

Para estos metales con procesos de adsorción se pueden definir dos tipos de potenciales de carga cero, el de carga total (*potential of zero total charge, pztc*) y el de carga libre (*potential of zero free charge pzfc*). La carga total incluye la carga libre más la carga debida a la adsorción. Desde un punto de vista macroscópico se puede determinar la carga total mientras que la carga libre se determinaría a partir de medidas estructurales e indirectas.

Para obtener el valor de p_{ztc} se utiliza el desplazamiento de $CO^{9, 67-68}$. En este procedimiento el electrodo se sitúa en posición de menisco sobre la disolución desoxigenada (Figura 2-17). Cerca de él se coloca un capilar por el que fluye una corriente de CO que satura la atmósfera de la celda. El potencial se mantiene en un valor controlado mientras se registra la transitoria corriente-tiempo hasta que se alcance corriente cero.

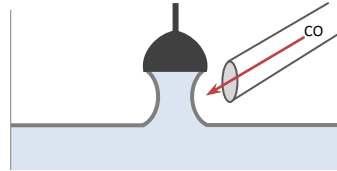
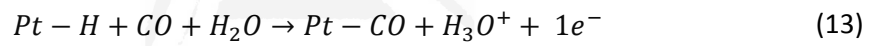
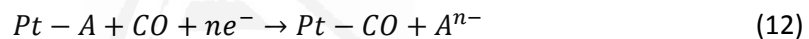


Figura 2-17. Esquema del método de desplazamiento de carga con CO

Por tanto el CO se adsorbe potencialesmente en la superficie de platino. Posteriormente, y manteniendo en todo momento el control de potencial, el exceso de CO se elimina mediante burbujeo de argón durante unos 15 minutos. El signo de la transitoria permite diferenciar la naturaleza del proceso distinguiendo entre desorción reductiva del anión (A^{n-}) ($q < 0$) (12) de la desorción oxidativa del catión (hidrógeno) ($q > 0$) (13).



El CO desplaza las especies adsorbidas, pudiéndose usar para determinar la carga total del electrodo ya que la capacidad de la interfase saturada con CO es pequeña. Mediante el registro de este desplazamiento es posible conocer el signo de la corriente, la naturaleza del adsorbato (catiónico o aniónico) así como la cantidad de carga adsorbida. El CO se emplea como sonda de prueba puesto que ha sido comprobado que su adsorción no presenta transferencia de carga⁴³ a pesar de presentar un enlace fuerte. Por tanto, la carga desplazada (q_{dis}) es la carga final (q_f^{CO}) del electrodo recubierto de CO menos la inicial con la superficie de platino libre (q_i) (14).

$$q_{dis} = q_f^{CO} - q_i \quad (14)$$

La carga final (q_f) es la carga en la interfase saturada de CO y como en ese caso no hay adsorción se podría igualar a la integral de la capacidad entre el potencial de medida y el potencial de carga cero del electrodo recubierto con CO.

$$q_f^{CO} = \int_{E_{pzc}^{CO}}^E C_{dl}^{CO} dE = C_{dl}^{CO} (E - E_{pzc}^{CO}) \xrightarrow{C_{dl}^{CO} \approx 0} q_f \ll q_i \rightarrow q_{dis} \approx q_i \quad (15)$$

Teniendo en cuenta que la capacidad diferencial con CO es muy pequeña, como primera aproximación, la carga final sería cercana a cero y la carga desplazada sería por tanto semejante a la inicial cambiada de signo.

Es posible repetir el experimento de desplazamiento a diferentes potenciales obteniendo una curva de carga-potencial ya que la carga es una función de estado y a cada potencial le corresponde un valor (procesos pseudocapacitivos). Pero también es posible operar de una forma más sencilla integrando el voltograma. De esta forma la corriente se integra entre dos límites de potencial empleando el desplazamiento de CO como constante de integración.

$$q = \int_{E_{dis}}^E \frac{j}{\nu} dE - q_{dis}(E_{dis}) \quad (16)$$

Así, será fácil obtener el potencial de carga cero total ya que será el valor donde la carga es cero.

Una vez estimado el valor del pztc es necesario comprobar si las aproximaciones realizadas en el proceso han sido correctas. Weaver basándose en medidas de UHV pudo realizar una estimación al pzc del electrodo recubierto por CO a partir de la función de trabajo⁶⁹. Se consideró que el $E_{pzc} \sim 1V$. Este valor fue refrendado posteriormente por Cuesta⁷⁰ mediante experimentos similares a los reproducidos en esta tesis. Por tanto, la integración de la carga de doble capa de acuerdo con la ecuación (15), permite establecer la densidad de carga después del desplazamiento de CO y establecer el valor real de q_f . Este valor solo se ha podido determinar para el Pt(111)/CO ya que es el único valor de función de trabajo para superficies modificadas por CO publicado en la bibliografía. En el caso de C_{dl}^{CO} se había supuesto un valor muy bajo, pero es posible obtenerlo mediante el voltograma del electrodo recubierto por CO. Se obtuvo un valor de $13 \mu Ccm^{-2}$ a 0.1V RHE. Esta corrección será necesaria tenerla en cuenta para obtener los valores correctos de pztc, de acuerdo con la ecuación (17).

$$q(E) = \left(q_f^{CO}(E_{dis}) - q_{dis}(E_{dis}) \right) + \int_{E_{dis}}^E \frac{j}{\nu} dE \quad (17)$$

El corte de esta nueva curva con el eje proporcionara el valor correcto de pztc mientras que extrapolación lineal la región de doble capa, donde se supone que solo existe carga libre, permite conocer el potencial de carga cero libre. Este procedimiento se ilustra en la Figura 2-18, donde se muestra la voltametría del Pt(111) en ácido perclórico, el valor de la carga desplazada a 0.1 V, la curva de densidad de carga obtenida por integración y usando ese valor de carga desplazada como constante de integración (línea roja), la curva de carga corrigiendo el valor de q_f^{CO} , y la extrapolación usada para determinar el pzf. Como se puede observar, el potencial de carga libre se desplaza hacia valores más negativos con respecto al de carga total.

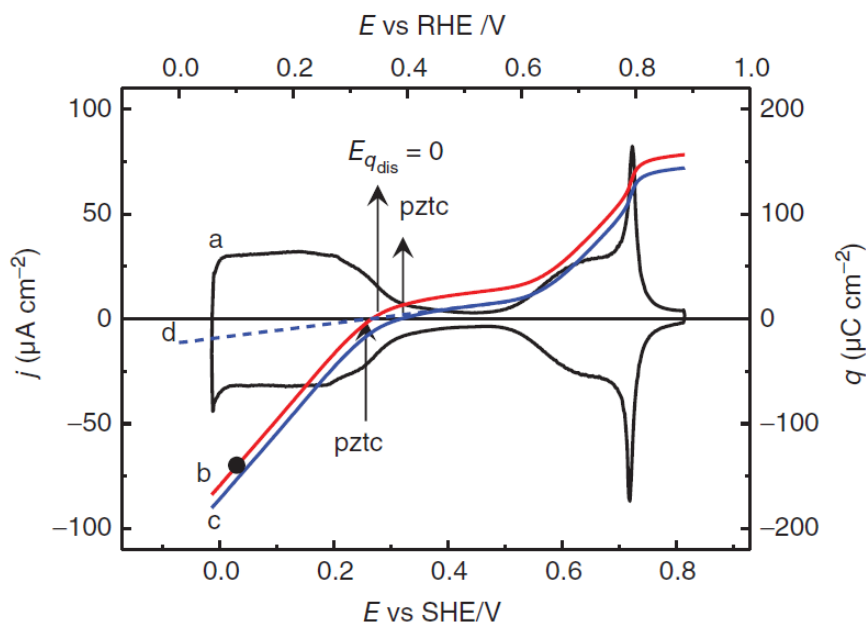


Figura 2-18. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1M de Pt(111). a) VC a 50 mV s⁻¹. b) Curvas de densidad de carga frente a potencial no corregidas obtenidas utilizando la medida de desplazamiento de carga de CO a 0.1V. c) Curvas densidad de corriente potencial corregidas considerando $E_{\text{pzc CO}} = 1\text{V}$. d) Extrapolación de considerando la C_{dl} constante. Gráfica obtenida de ⁷¹ y adaptada en ⁸.

2.3. Superficies monocristalinas de platino y oro

En los estudios electrocatalíticos interfaciales tanto la disolución como el electrodo empleado como catalizador son factores clave que pueden afectar a la reactividad de la interfase. Los electrodos reales presentan configuraciones estructurales muy complejas, ya que una superficie electródica policristalina está conformada por diferentes dominios con distinta simetría. Por tanto, la respuesta electroquímica será el resultado de la suma de las contribuciones de los distintos tipos de sitio, dificultando la interpretación de la señal. Para simplificar estos estudios se pueden emplear electrodos monocristalinos que son superficies con estructuras atómicas ordenadas y bien definidas. El cristal se considera como un electrodo idealmente uniforme y permitirá relacionar el sitio o grupos de sitios con la reactividad observada para una reacción específica. Además, introduciendo a estos planos base con un solo tipo de sitio escalones de simetría conocida se puede alterar la reactividad. Analizando la evolución de esta reactividad en función del tipo y densidad de escalón, se puede analizar la

reactividad de las superficies reales y permitir sintetizar electrodos más eficaces en función de esta mayor reactividad detectada.

Los electrodos monocristalinos de metales como platino, oro, paladio, iridio o rodio se han utilizado como superficies modelo en catálisis y electrocatálisis debido a estas propiedades catalíticas. A lo largo de este trabajo se han empleado electrodos de platino y oro.

2.3.1. Preparación de los electrodos (superficies monocristalinas)

Los electrodos monocristalinos de trabajo, tanto de oro¹⁻² como de platino³, se preparan según el método desarrollado por J. Clavilier. Consiste en fundir un alambre de metal de gran pureza de 0.5 mm con una llama compuesta de una mezcla propano-oxígeno. Se genera una esfera de 2-3 mm de diámetro a partir del hilo fundido. Sobre esta gota, si se deja enfriar lentamente, aparecerá un facetado en la superficie⁴ (Figura 2-19).

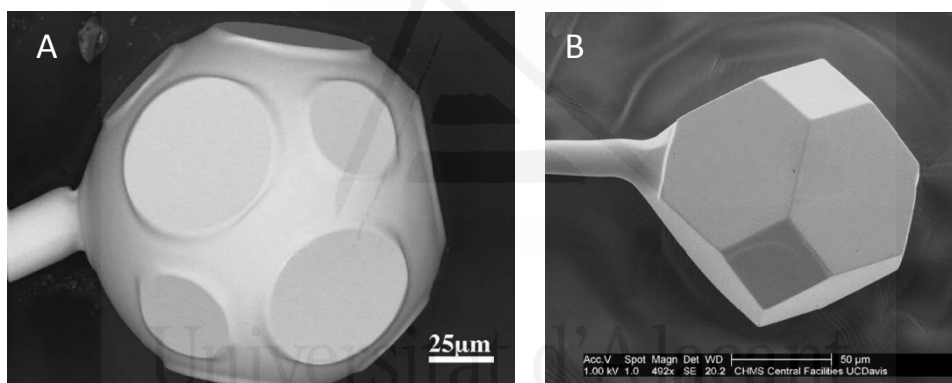


Figura 2-19. A) Imagen de microscopio de barrido de un policristal de platino. Las facetas (111) presentan forma ovalada y las (100) son circulares. Recocido en llama de metano 4h. B) Imagen SEM de una bola de Pt recocida en llama de metano durante 5h. Reproducido de⁵.

Dicho electrodo se coloca en un goniómetro⁶ acoplado a un banco óptico donde se orienta mediante la reflexión de un haz láser. El haz incide sobre las facetas, produciendo una reflexión que, según sea su simetría, será más intensa en el caso de los (111) o más difusa para los (100). Esto permitirá la medida entre los ángulos de las diferentes facetas para orientar el cristal en la dirección deseada. Una vez fijado el cristal con una resina epoxi, este se corta mediante papel abrasivo que erosiona de la superficie para finalmente pulirlo mediante una pasta de diamante o alúmina, hasta lograr una reflexión especular de la superficie. El proceso termina con la eliminación de la resina mediante un disolvente orgánico y con un recocido en una llama propano-aire durante unos 15 minutos. Mediante este aumento de temperatura, además de permitir el ordenamiento de las capas metálicas más externas que en etapas anteriores se han

desorganizado, se eliminan posibles restos del proceso, como por ejemplo residuos de resina epoxy que no se eliminara con el disolvente orgánico.

Posteriormente es necesario caracterizar los electrodos para conocer la disposición atómica del cristal. Para ello como paso previo se medirá el área superficial mediante un microscopio.

2.3.2. Estructura de las superficies

Los monocristales pueden definirse como materiales sólidos conformados por una estructura tridimensional atómicamente bien definida. La disposición e interacción de los átomos permite minimizar la energía cristalina del sólido y genera una estructura atómica periódica denominada celdilla unidad. En el caso del platino u oro esta celdilla tiene una estructura cúbica centrada en las caras⁶ (fcc) (Figura 2-20), que consiste en un cubo con seis átomos en los centros de las caras y otros ocho átomos en los vértices. Para definir los bordes de la celdilla se establecen tres vectores que determinarán las coordenadas del punto de red.

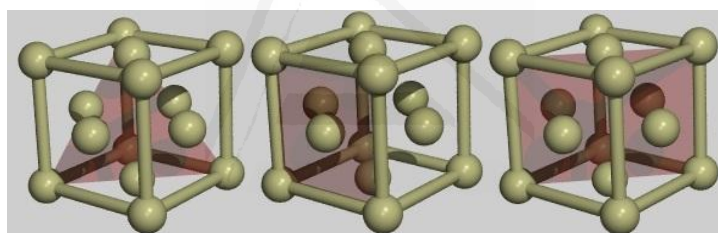


Figura 2-20. Modelo de esferas rígidas para los planos base fcc (111), (100) y (110)⁷

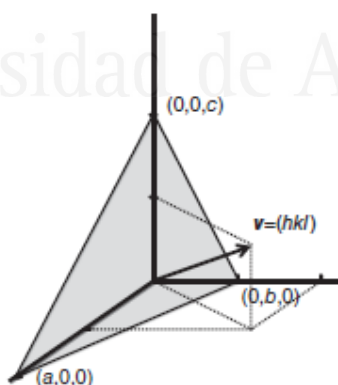


Figura 2-21. Plano definido por los tres ejes cristalográficos definidos por los índices de Miller.

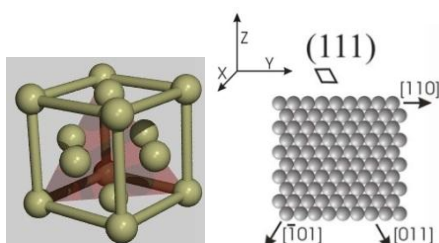
Reproducido de ⁸.

Las superficies cristalinas se definen con los índices de Miller ⁶⁻⁷. Determinan el plano cristalográfico que define la superficie del cristal. Una vez delimitado el plano se busca su intersección con los ejes cristalográficos. Se calcula la recíproca o inversa de los valores de

corte con los ejes y mediante el mínimo común múltiplo de los mismos se obtienen los índices de Miller. Para los planos, en esta notación, los índices se indican entre paréntesis (hkl), los planos equivalentes entre llaves {hkl} y las direcciones entre corchetes [hkl]. Para estructuras cúbicas, como el platino, los índices de Miller constan de tres números (hkl) pero para hexagonales compactas serán cuatro (w,x,y,z).

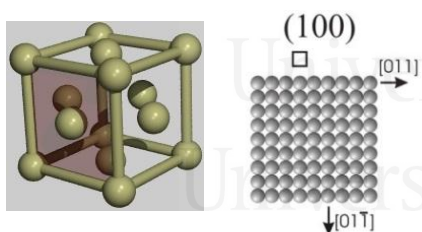
En función del tipo de sitio presente se pueden distinguir, en las estructuras ccc, distintas familias de superficie. A continuación se describen las superficies empleadas en este estudio:

- a) Los planos que tienen valores más bajos de los índices de Miller, también llamados planos base son las estructuras más sencillas y presentan un solo tipo de simetría. En función del plano con el que se corte la celdilla unidad se pueden distinguir las superficies (111),(100) y (110).



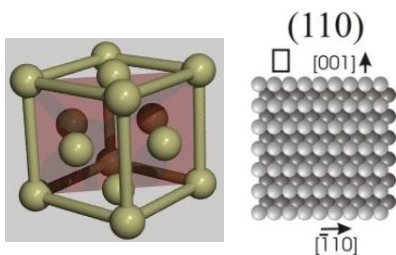
El plano (111) se encuentra en los vértices del cubo y da lugar a una simetría hexagonal. Presenta la estructura más densamente empaquetada con un número de coordinación de los átomos en superficie de 9.

Figura 2-22. Modelo de esferas rígidas para Pt(111)^{7,9-10}



El plano (100) se sitúa en las caras del cubo y presenta una simetría cuadrada. Su número de coordinación para los átomos en superficie es de 8.

Figura 2-23. Modelo de esferas rígidas para Pt(100)^{7,9-10}



En el plano (110), el plano de corte se sitúa en las diagonales del cubo y presenta una simetría rectangular. Es la estructura más abierta con el número de coordinación más bajo, solo 6 átomos vecinos. Por este motivo, suele ser más una simetría más reactiva a la adsorción. Esta estructura también puede considerarse como una estructura escalonada con escalón y terraza (111).

Figura 2-24. Modelo de esferas rígidas para ccc (110)^{7,9-10}

b) Superficies escalonadas, que presentan valores de los índices de Miller más altos, consisten en superficies con terrazas de una simetría correspondiente a los planos base con una longitud determinada, separados por escalones monoatómicos con otra ordenación diferente.

La nomenclatura específica para estas superficies, aunque también se emplee la de Miller, es la denominada Lang, Joyner y Somorjai (LJS)¹¹⁻¹² $[M(S) [n(hkl) \times (h'k'l')]]$, donde M se denota el metal, n es el número de filas de átomos de terraza y (hkl) y $(h'k'l')$ es la notación de Miller que indica la orientación de la de terraza y del escalón respectivamente.

Para representar las superficies se aprovecha la simetría de los sistemas cúbicos y se aúna toda la proyección estereográfica mediante operaciones de simetría permitiendo que el cristal se pueda representar en un solo triángulo estereográfico (Figura 2-25). En este cristal las superficies escalonadas pueden agruparse en función de su simetría de terraza y escalón. De esta manera se observan tres zonas cristalográficas correspondientes a cada uno de los lados del triángulo. Los vértices se corresponderán con los planos base de bajo índice de Miller. En las aristas se encuentran las superficies escalonadas. Conforme se avanza por una de las aristas acercándose al centro de las mismas se aumenta la densidad de escalones. Estos escalones tendrán simetría diferente a la del vértice que está más próximo a él que será la orientación de la terraza. Dentro de la misma línea, el vértice más alejado determinará la simetría del escalón. El punto intermedio entre vértices en cada línea recibe el nombre de "turning point" y representa a las superficies con igual longitud de terraza y de escalón y se corresponden con el (210), (311) y (331). En la zona interior del triángulo aparecen combinaciones de los tres planos base con escalones quebrados que definen los sitios de esquina. Por tanto, se puede observar que los lados del triángulo estereográfico definen tres zonas cristalográficas pero seis regiones diferenciadas (Tabla 2).

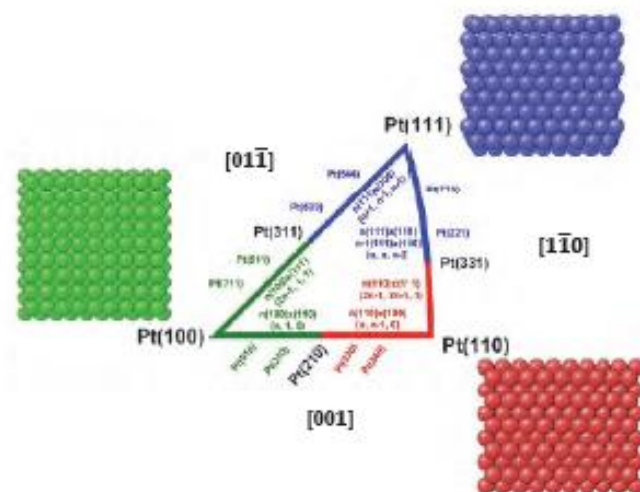


Figura 2-25. Representación del triángulo estereográfico

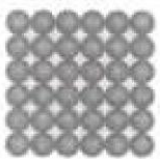
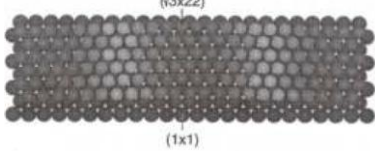
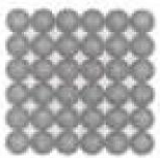
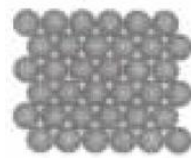
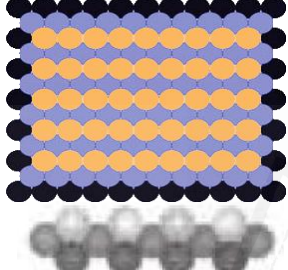
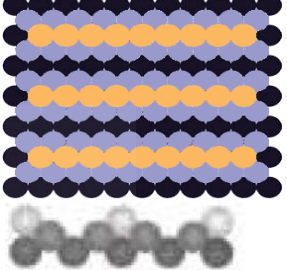
Tabla 2. Notación de las superficies escalonadas en metales ccc

Zona cristalográfica	Índice de Miller	Notación LJS
[11̄1]	M(n,n,n-2)	M(S)[(n-1)(111)x(110)] ~ M(S)[n(111)x(111)]
	M(2n-1, 2n-1,1)	M(S)[n(110)x(111)]
[011̄]	M(n+1,n-1,n-1)	M(S)[n(111)x(100)]
	M(2n-1,1,1)	M(S)[n(100)x(111)]
[001]	M(n,1,0)	M(S)[(n-1)(100)x(110)]
	M(n,n-1,0)	M(S)[n(110)x(100)]

2.3.3. Reconstrucciones superficiales

Es posible encontrar casos en los que la ordenación atómica superficial no se corresponde con aquella definida por la notación nominal de la superficie, de acuerdo con la simetría interna del cristal (ccc). Este fenómeno se denomina “reconstrucción”. Se produce debido al diferente entorno en el que ambas zonas se encuentran inmersas. En el caso del seno del metal, los átomos se encuentran rodeados en todas direcciones por otros átomos cuyo número viene definido por índice de coordinación propio de la estructura cristalina. Este número es diferente para átomos en superficie, ya que no están completamente coordinados y tienen valencias sin saturar. Como el índice de coordinación en ambas zonas es diferente, hay un defecto de densidad electrónica. Para compensarlo, la capa superficial de átomos sufre variaciones, como por ejemplo la distancia interatómica. Es en estos casos donde se puede producir una reconstrucción, dando lugar a una superficie más empaquetada y disminuyendo su energía superficial.

Tabla 3. Modelos atómicos de las reconstrucciones de las superficies ccc

		Seno	Superficie metálica
(111)		(1x1) 	(√3x22)  (1x1)
(100)	(1x1)	(1x1) 	Hexagonal compacta (5x20) o R0.7° 
(110)	(1x1)		(1x2) "Missing row" 

El oro es un metal que sufre este tipo de reconstrucciones (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). La superficie Au(111) presenta una estructura hexagonal (1x1). Para maximizar la coordinación, los átomos de la capa más externa se comprimen formando ondas. En el seno de la disolución el diámetro atómico será el correspondiente al Au y por tanto la estructura seguirá siendo (1x1) pero en la última capa será ($\sqrt{3} \times 22$).

En el Au(100) la estructura base es la (1x1) pero la reconstrucción hace que los átomos de la última capa se muevan para formar una estructura hexagonal compacta que es más estable por su mayor coordinación. A potenciales bajos se observará la reconstrucción pero a potenciales más altos esta desaparece.

En el caso del Au(110) la reconstrucción que sufre es la (2x1) o "missing row" (fila ausente). Consiste en una estructura en la que se elimina alternadamente una de cada dos filas de átomos en la dirección [110] produciendo microfacetas con ordenación (111). En el platino también es posible observar reconstrucciones de este tipo tanto en el (100) como en el (110). Como todo proceso superficial, se puede ver afectado por la adsorción de moléculas o aniones en superficie. Al adsorberse, se varía la energía superficial, y se elimina la reconstrucción. El proceso de eliminación de la reconstrucción se visualiza mediante un pico agudo debido a la transición de fase (Figura 2-26).

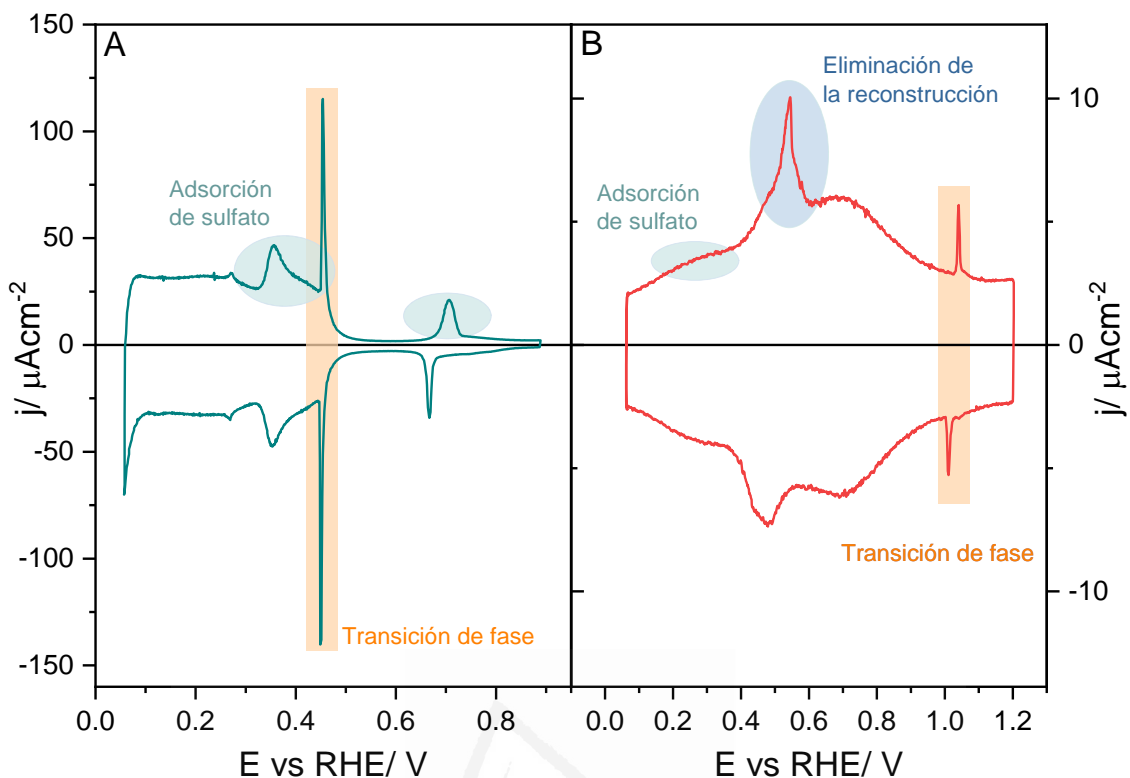


Figura 2-26. Voltametría cíclica en H_2SO_4 0.5M a 50 mV s^{-1} de A) Pt(111), B) Au(111).

El efecto de los aniones en la reconstrucción se puede apreciar en la Figura 2-26. En el Au(111) al aumentar el potencial se adsorbe sulfato y se cubren las valencias que los átomos superficiales tenían libres. Se elimina la reconstrucción, y la capa superficial de átomos vuelve a la estructura superficial teórica. Dado que la capacidad varía de forma abrupta se produce un pico. Cuando se alcanza una cantidad de sulfato suficiente se produce una reorganización de la superficie que genera una transición de fase que da lugar a una señal. Las voltametrías de la figura 2-8 muestran además otras transiciones de fase, que tienen lugar en la capa de sulfato adsorbido marcadas por otros picos agudos y reversibles. Estas transiciones de fase corresponden a transiciones desorden-orden, donde a potenciales superiores al correspondiente al pico la capa de sulfato está ordenada. Las transiciones de fase no pueden explicarse estrictamente con isothermas.

2.4. Procedimiento de trabajo de los experimentos electroquímicos

2.4.1. Preparación y limpieza del material

El platino es uno de los mejores catalizadores, pero esta cualidad también ocasiona que sea poco selectivo y altamente sensible a la contaminación y a las impurezas por adsorción superficial, incluso a nivel de trazas. Esto implica un enorme control de las condiciones de trabajo y del material empleado, así como la necesidad de utilizar reactivos y gases de alta pureza. Todo material debe, por tanto, experimentar un intensivo proceso de limpieza. Inicialmente, para eliminar los posibles contaminantes orgánicos todo el vidrio se sumerge en una disolución ácida de permanganato potásico y se mantiene durante un periodo mínimo de 12 horas (Figura 2-27A). Posteriormente se recupera la disolución de lavado. Los restos de permanganato y trazas de óxidos de manganeso que quedan se eliminan con una disolución ácida de peróxido de hidrógeno diluida 0.5M (Figura 2-27B). Posteriormente se enjuaga con agua ultrapura abundante. La celda y el resto del material de vidrio se hierven con agua (Figura 2-27C). Pasado un tiempo se enjuaga de nuevo y se repite el ciclo de hervido y enjuague, como mínimo tres veces. Un proceso de lavado adecuado suele durar unas dos o tres horas.



Figura 2-27. Procedimiento de limpieza del material de vidrio

2.4.2. Descontaminación por tratamiento térmico y enfriamiento

Debido a la alta sensibilidad del platino a las impurezas es necesario llevar a cabo un tratamiento de limpieza que permita asegurar su limpieza así como el ordenamiento superficial antes de cada experimento. Inicialmente los electrodos se preparaban en condiciones de ultra alto vacío (UHV) pero los estudios electroquímicos se realizaban en una celda a presión atmosférica. Durante la transferencia entre el UHV y la celda, la superficie del electrodo se contaminaba por adsorción de oxígeno e impurezas presentes en la cámara. El procedimiento de limpieza empleado, llamado “activación electroquímica”, consistía en ciclos

de oxidación-reducción¹³⁻¹⁶ que involucraban alcanzar potenciales altos hasta la evolución de hidrógeno y oxígeno, que son los límites de potencial cuando se trabaja en disolución acuosa. Al llegar a la zona de los óxidos de platino se alteraba la estructura de la superficie, produciendo desorden, y modificando la carga de adsorción del platino¹⁷⁻¹⁹.

Para solventar este problema J. Clavilier²⁰ desarrollo el conocido como tratamiento a la llama o "*flame annealing*"²¹. Consiste en calentar el electrodo en una llama durante unos 15 segundos. Esta temperatura permite aumentar la movilidad superficial de los átomos pero sin alcanzar la temperatura de fusión del platino. De esta manera se alcanzan las posiciones de equilibrio superficial, produciéndose el reordenamiento de la capa superficial de átomos y disminuyéndose el número de defectos presentes. Además, gracias a las propiedades catalíticas del platino, se eliminan los contaminantes en superficie. El segundo paso del tratamiento estriba en enfriar el electrodo en una atmósfera reductora²²⁻²³. Se genera mediante el burbujeo en un balón con agua ultrapura de una mezcla gaseosa H₂/Ar (1:3). Este paso permite proteger la superficie del electrodo al prevenir el contacto con oxígeno. Una vez el electrodo se ha enfriado se sumerge en el agua ultrapura para que la gota que lo recubre proteja la superficie durante el traslado a la célula electroquímica ya que la difusión es más lenta en este medio. Este procedimiento es crucial en el ordenamiento tanto en los planos base de platino (100) y (110) así como en electrodos con este tipo de escalón. Sin embargo el Pt(111) y los escalones (111) son menos sensibles a los óxidos ya que presentan la mayor densidad atómica.

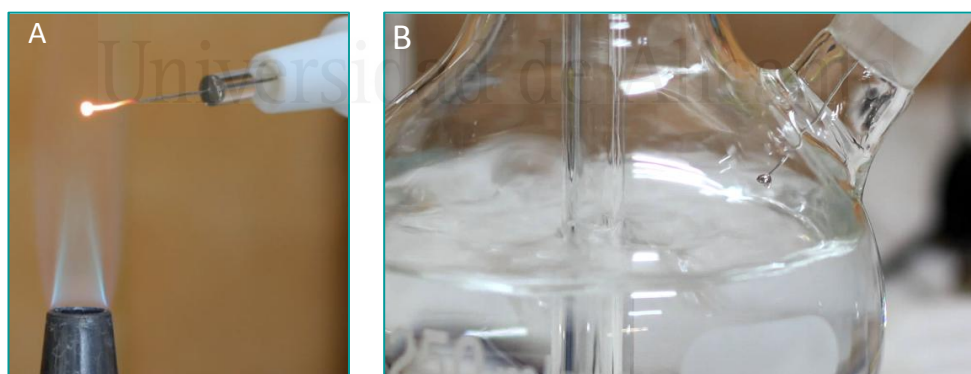
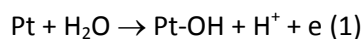


Figura 2-28. Tratamiento a la llama o "*flame annealing*". A) Tratamiento térmico B) enfriamiento en ambiente reductor

Existe otro procedimiento que permite obtener superficies ordenadas. Consiste en enfriar el electrodo en un balón con una atmósfera de CO durante unos cinco minutos. El CO se adsorbe fuertemente de manera irreversible²⁴⁻²⁵ mediante un mecanismo de donación/ retrodonación^{7, 26}. La monocapa formada es estable hasta el potencial de oxidación de CO (aproximadamente

0.6V). La transferencia del electrodo desde el balón hasta la celda se realiza con el electrodo seco ya que si se sumergiera en una gota de agua se oxidaría la adcapa de CO, incluso aunque el agua de la gota estuviera saturada en monóxido de carbono, por la presencia de trazas de oxígeno. Ciclando el electrodo hasta potenciales superiores a 0.6V pero sin alcanzar la zona de oxidación de platino es posible oxidar electroquímicamente la adcapa de CO a CO₂. Se emplean bajas velocidades de barrido (20 mV s⁻¹). El mecanismo propuesto para la oxidación de CO es:



Una vez se desorbe la monocapa, la superficie está limpia y ordenada y se recupera el perfil característico del electrodo Pt(hkl) (Figura 2-29).

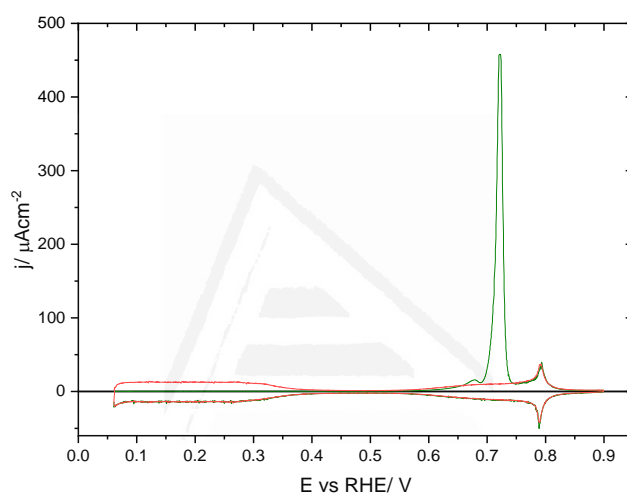


Figura 2-29. Voltametría cíclica a 20 mV s⁻¹ de Pt(111)/CO en HClO₄ 0.1M (línea verde). CV de Pt(111) tras el stripping (línea roja)

Universidad de Alicante

2.4.3. Celda electroquímica

La configuración del sistema de trabajo consiste en una celda de tres electrodos. Para estudiar la interfase electroquímica electrolito/electrodo se emplea un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, al igual que en un sistema de dos electrodos para medidas potenciométricas, pero en este caso se incorpora un contraelectrodo o electrodo auxiliar. Este último permite la estabilidad del electrodo de referencia ante el paso de corriente a través de la célula. El potencial aplicado se controla mediante un potenciostato (eDAQ 161) conectado a un generador de ondas (EG&G PARC 175).

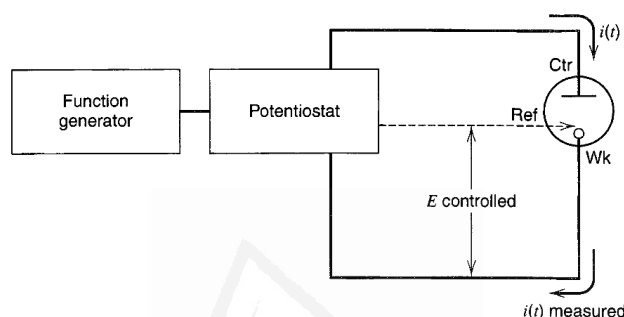


Figura 2-30. Dispositivo instrumental en experimentos con control de potencial. Reproducido de ²⁷.

Tanto en los experimentos electroquímicos generales como los de impinging se emplea una celda de video pirex de dos compartimentos y varias entradas (cinco en una celda normal y seis u ocho en las de impinging (celda de impinging en apartado 2.1.3.2) (Figura 2-31).

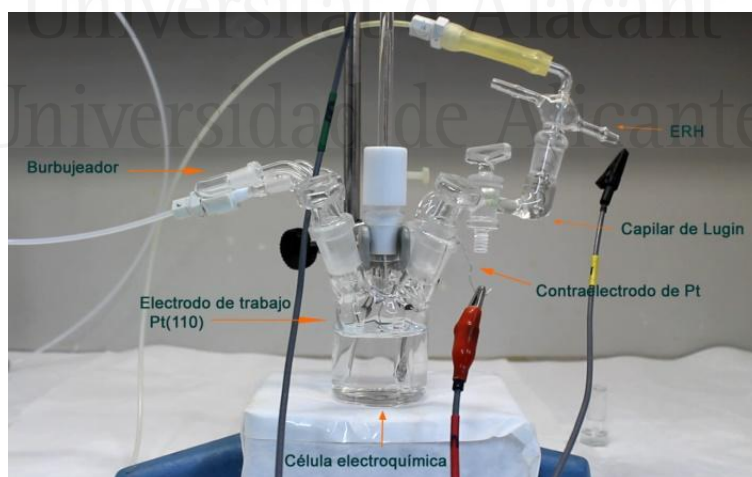


Figura 2-31. Celda electroquímica general

En el compartimento principal se añade la disolución así como el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Ambos electrodos serán del mismo metal (bien de platino o bien de oro en función de lo que se esté estudiando). En el menor de los compartimentos se encuentra el

electrodo de referencia separado por un capilar denominado Luggin. El extremo del capilar se encuentra al mismo potencial que el electrodo de referencia ya que están en contacto a través de la disolución. Con esta separación se evitan los posibles problemas de contaminación o de unión líquida y la caída de potencia (al no fluir corriente por el referencia). Los electrodos de referencia empleados son el electrodo reversible de hidrógeno (RHE) y el de Ag/AgCl.

El electrodo se transfiere a la celda una vez se ha realizado el pre-tratamiento (*flame-annealing* y enfriamiento en atmósfera reductora). El contacto de la superficie con la disolución se realiza mediante la configuración de menisco colgante²⁸. Tan solo a través de esta interfase tendrá lugar la transferencia de carga. La única parte del electrodo en contacto con la disolución es la cara de orientación de interés, de área geométrica conocida. Una vez el sistema está preparado, se realiza una voltametría que permite caracterizar el estado superficial del electrodo y la comprobación de la limpieza del sistema.



Figura 2-32. Configuraciones de menisco colgante en una célula electroquímica mediante la técnica de “*dipping*”²⁸ empleadas durante esta tesis. A) Disposición en una celda electroquímica estándar. B) Celda de impinging jet flow con capilares de sílice

2.5. Instrumental y reactivos

2.5.1. Instrumental

Para llevar a cabo las medidas voltamétricas ha sido necesario utilizar un generador de ondas (EG&G PAC 175) conectado con un registrador digital (eDAQ ED401) y a un potencióstato (eDAQ EA161). Algunas medidas se obtuvieron empleando un μ -Autolab Type III. En el caso de los experimentos llevados a cabo mediante el electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD) se utilizó además un motor de rotación Radiometer Analytical (Model EDI101). Para llevar a cabo la técnica de impinging jet flow fue necesario emplear buretas electrónicas Methrom Dosinos 800 con unidades de dosificación 807 conectadas a un Dosino interface que permite un control digital del sistema.

2.5.2. Reactivos

REACTIVOS EMPLEADOS			
Ácido perclórico	HClO ₄	70% Suprapur®	Merck
		60% p.a.	Merck
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	96% Suprapur®	Merck
Ácido fórmico	HCOOH	98-100%	Merck
Cloruro de sodio	NaCl	99.99% Suprapur®	Merck
Cloruro de potasio	KCl	99.999 Suprapur®	Merck
Fluoruro sódico	NaF	99.99% grade	Merck
Sulfato de hidracina	N ₂ H ₆ SO ₄	Pro-analysis	Merck
Peróxido de hidrógeno (disolución)	H ₂ O ₂	Trace Select Ultra \geq 30% (RT) for trace analysis	Fluka
Óxido de antimonio (III)	Sb ₂ O ₃	Pro-analysis	Merck
Óxido de bismuto (III)	Bi ₂ O ₃	99.999% trace metal basis	Aldrich
Perclorato potásico	KClO ₄	Suprapur®	Merck
Perclorato de sodio (monohidratado)	NaClO ₄	For HPLC \geq 99%	Fluka
Trióxido de di-arsénico	As ₂ O ₃	Normapur	Prolabo

GASES		
Argón	99.999% N50	Air Liquide
Hidrógeno	99.999% N50	Air Liquide
CO	N47	Air Liquide

2.6. Bibliografía

1. Hamelin, A., Double Layer Properties at Sp and Sd Metal Single-Crystal Electrodes. Plenum: New York, 1985; Vol. 16, pp 1-101.
2. Hamelin, A., Cyclic Voltammetry at Gold Single-Crystal Surfaces .1. Behaviour at Low-Index Faces. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 407, 1-11.
3. Clavilier, J.; Armand, D.; Sun, S. G.; Petit, M., Electrochemical Adsorption Behaviour of Platinum Stepped Surfaces in Sulphuric Acid Solutions *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 205, 267-277.
4. Komanicky, V.; Fawcett, W. R., Fabrication of an Annealable Platinum (111) Single Crystal Ultramicroelectrode. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 556, 109-115.
5. Komanicky, V.; Fawcett, W. R., Fabrication of Gold and Platinum Single Crystal Ultramicroelectrodes. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1185-1194.
6. Korzeniewski, C.; Climent, V.; Feliu, J. M., Electrochemistry at Platinum Single Crystal Electrodes. In *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*, Bard, A. J.; Zoski, C., Eds. CRC Press: Boca Raton, 2012; Vol. 24, pp 75-169.
7. Masel, R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1996.
8. Climent, V.; Feliu, J. M., Surface Electrochemistry with Pt Single-Crystal Electrodes. In *Advances in Electrochemical Science and Engineering: Nanopatterned and Nanoparticle-Modified Electrodes*, Alkire, R. C.; Bartlett, P. N.; Lipkowsky, J., Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2017; Vol. 17, pp 1-57.
9. Climent, V. Nueva Aproximación Al Estudio De Los Potenciales De Carga Cero De Electroodos Monocristalinos Del Grupo Del Platino: Aplicación Al Estudio De La Adsorción Iónica Y Molecular. Universidad de Alicante, 1999.
10. López-Cudero, A. Estudio De La Electrooxidación De Co En Electroodos De Pt (Poly) Y Pt (Hkl): El Origen Del Pre-Pico. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2005.
11. Lang, B.; Joyner, R. W.; Somorjai, G. A., Low Energy Electron Diffraction Studies of Chemisorbed Gases on Stepped Surfaces of Platinum. *Surf. Sci.* **1972**, 30, 454-474.
12. Lang, B.; Joyner, R. W.; Somorjai, G. A., Low Energy Electron Diffraction Studies of High Index Crystal Surfaces of Platinum. *Surf. Sci.* **1972**, 30, 440-453.
13. Will, F. G., Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes. I. Isotherms and Heats of Adsorption. *J. Electrochem. Soc.* **1965**, 112, 451-455.
14. Hubbard, A. T.; Ishikawa, R. M.; Katekaru, J., Study of Platinum Electrodes by Means of Electrochemistry and Low Energy Electron Diffraction. Part 2. Comparison of

- Electrochemical Activity of Pt(100) and Pt(111) Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *86*, 271-288.
15. Yeager, E.; Ogrady, W. E.; Woo, M. Y. C.; Hagans, P., Hydrogen Adsorption on Single-Crystal Platinum. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 348-349.
16. Yamamoto, K.; Kolb, D. M.; Koetz, R.; Lehmpfuhl, G., Hydrogen Adsorption and Oxide Formation on Platinum Single Crystal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *96*, 233-239.
17. Wagner, F. T.; Ross, P. N., Long-Range Structural Effects in the Anomalous Voltammetry on Ultra-High Vacuum Prepared Pt (111). *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *250*, 301-320.
18. Aberdam, D.; Durand, R.; Faure, R.; El-Omar, F., Structural Changes of a Pt(111) Electrode Induced by Electrosorption of Oxygen in Acidic Solutions: A Coupled Voltammetry, Leed and Aes Study. *Surf. Sci.* **1986**, *171*, 303-330.
19. Itaya, K.; Sugawara, S.; Sashikata, K.; Furuya, N., In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Platinum (111) Surface with the Observation of Monatomic Steps. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1990**, *8*, 515-519.
20. Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R., Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205-209.
21. Climent, V.; Feliu, J. M., Thirty Years of Platinum Single Crystal Electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1297-1315.
22. Clavilier, J., Flame-Annealing and Cleaning Technique. In *Interfacial Electrochemistry*, Wieckowski, A., Ed. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999; pp 231-248.
23. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A., The Effect of the Cooling Atmosphere in the Preparation of Flame-Annealed Pt(111) Electrodes on Co Adlayer Oxidation. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 487-490.
24. Orts, J. M.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Electrochemical-Behavior of Co Layers Formed by Solution Dosing at Open Circuit on Pt(111) - Voltammetric Determination of Co Coverages at Full Hydrogen Adsorption Blocking in Various Acid-Media. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 261-278.
25. Villegas, I.; Weaver, M. J., Carbon Monoxide Adlayer Structures on Platinum (111) Electrodes: A Synergy between in-Situ Scanning Tunneling Microscopy and Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1648-1660.
26. Herrero, E.; Feliu, J. M., Kinetics at Single Crystal Electrodes. In *Electrochemical Science for a Sustainable Society: A Tribute to John O'm Bockris*, Uosaki, K., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 113-146.

27. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2001.
 28. Dickertmann, D.; Koppitz, F. D.; Schultze, J. W., A Method for Elimination of Side Effects on Electrochemical Measurements of Single Crystals. Additional Test of the Adsorption Systems Silver-Lead Ion and Gold-Cupric Ion. *Electrochim. Acta* **1976**, *21*, 967-71.
 29. Bard, A.; Faulkner, L., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 2001.
 30. Bard, A. J.; Stratmann, M.; Unwin, P. R., *Encyclopedia of Electrochemistry Vol. 3, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry*; Wiley, 2003.
 31. Prieto, A.; Hernández, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M., The Role of Anions in Oxygen Reduction in Neutral and Basic Media on Gold Single-Crystal Electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 599-606.
 32. Hernández Ferrer, J. Caracterización Electroquímica De Nanopartículas De Oro: Relación Entre La Forma Tridimensional De La Partícula Y Su Orientación Superficial. Universidad de Alicante.
 33. Glauert, M. B., The Wall Jet. *Journal of fluid mechanics* **1956**, *1*, 625-643.
 34. Yamada, J.; Matsuda, H., Limiting Diffusion Currents in Hydrodynamic Voltammetry: Iii. Wall Jet Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *44*, 189-198.
 35. Albery, W. J.; Brett, C. M. A., The Wall-Jet Ring-Disc Electrode: Part I. Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *148*, 201-210.
 36. Fisher, A. C.; Compton, R. G.; Brett, C. M. A.; Brett, A. M. C. F. O., The Wall-Jet Electrode: Potential Step Chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *318*, 53-59.
 37. Brett, C. M. A.; Oliveira Brett, A. M. C. F.; Fisher, A. C.; Compton, R. G., Potential Step Chronoamperometry at the Wall-Jet Electrode: Experimental. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *334*, 57-64.
 38. Coles, B. A.; Compton, R. G.; Brett, C. M. A.; Brett, A. M. C. F. O., Ohmic Distortion of Current-Potential Curves at Wall-Jet Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *381*, 99-104.
 39. Compton, R. G.; Fisher, A. C.; Latham, M. H.; Brett, C. M. A.; Brett, A. M. C. F. O., Wall-Jet Electrode Linear Sweep Voltammetry. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 8363-8367.
 40. Alden, J. Computational Electrochemistry. Oxford University, 1998.
-

41. Albery, W. J., The Current Distribution on a Wall-Jet Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *191*, 1-13.
42. Clavilier, J.; Albalat, R.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Study of the Charge Displacement at Constant Potential During Co Adsorption on Pt(110) and Pt(111) Electrodes in Contact with a Perchloric Acid Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *330*, 489-497.
43. Clavilier, J.; Albalat, R.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M., Displacement of Adsorbed Iodine on Platinum Single-Crystal Electrodes by Irreversible Adsorption of Co at Controlled Potential. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *360*, 325-335.
44. Orts, J. M.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Potentiostatic Charge Displacement by Exchanging Adsorbed Species on Pt(111) Electrodes—Acidic Electrolytes with Specific Anion Adsorption *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1519-1524.
45. Feliu, J. M.; Orts, J. M.; Gómez, R.; Aldaz, A.; Clavilier, J., New Information on the Unusual Adsorption States of Pt(111) in Sulphuric Acid Solutions from Potentiostatic Adsorbate Replacement by Co *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *372*, 265-268.
46. Climent, V.; Gómez, R.; Feliu, J. M., Effect of Increasing Amount of Steps on the Potential of Zero Total Charge of Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 629-637.
47. Funtikov, A. M.; Linke, U.; Stimming, U.; Vogel, R., An in-Situ Stm Study of Anion Adsorption on Pt(111) from Sulfuric Acid Solutions. *Surf. Sci.* **1995**, *324*, L343-L348.
48. Herrero, E.; Mostany, J.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at the Pt(111) Electrode Surface in Sulfuric Acid Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 79-89.
49. Mostany, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Thermodynamic Studies of Anion Adsorption at Stepped Platinum(Hkl) Electrode Surfaces in Sulfuric Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12787-12796.
50. Mostany, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Determination of the Gibbs Excess of H and Oh Adsorbed at a Pt(111) Electrode Surface Using a Thermodynamic Method. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *558*, 19-24.
51. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Wieckowski, A.; Clavilier, J., The Unusual Adsorption States of Pt(111) Electrodes Studied by an Iodine Displacement Method: Comparison with Au(111) Electrodes *Surf. Sci.* **1995**, *325*, 131-138.
52. Climent, V.; García-Araez, N.; Feliu, J. M., Clues for the Molecular-Level Understanding of Electrocatalysis on Single-Crystal Platinum Surfaces Modified by P-Block Adatoms. In *Fuel Cells Catalysis. A Surface Science Approach*, Koper, M. T. M., Ed. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey, 2009; pp 209-244.

53. Korzeniewski, C.; Climent, V.; Feliu, J. M., Electrochemistry at Platinum Single Crystal Electrodes. *Electroanal Chem* **2012**, *24*, 75-169.
54. Feliu, J. M.; Llorca, M. J.; Gómez, R.; Aldaz, A., Electrochemical-Behavior of Irreversibly Adsorbed Tellurium Dosed from Solution on Pt(H, K, L) Single-Crystal Electrodes in Sulfuric and Perchloric-Acid Media. *Surf. Sci.* **1993**, *297*, 209-222.
55. Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., An Irreversible Structure Sensitive Adsorption Step in Bismuth Underpotential Deposition at Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 419-433.
56. Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Aldaz, A., Electrochemical-Behavior of Irreversibly Adsorbed Bismuth on Pt (100) with Different Degrees of Crystalline Surface Order. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *269*, 175-189.
57. Gómez, R.; Llorca, M. J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., The Behavior of Germanium Adatoms Irreversibly Adsorbed on Platinum Single-Crystals. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 349-355.
58. Clavilier, J.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Study of the Conditions for Irreversible Adsorption of Lead at Pt(H,K,L) Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *293*, 197-208.
59. Feliu, J. M.; Orts, J. M., Irreversible Adsorption of Metal Atoms in Electrocatalysis. *NATO ASI Ser., Ser.B* **1991**, *265*, 57-62.
60. Feliu, J. M.; Fernández-Vega, A.; Orts, J. M.; Aldaz, A., The Behavior of Lead and Bismuth Adatoms on Well-Defined Platinum Surfaces. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique* **1991**, *88*, 1493-1518.
61. Kolb, D. M.; Schneider, J., Surface Reconstruction in Electrochemistry: Au(100)-(5x20), Au(111)-(1x23) and Au(110)-(1x2). *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929-936.
62. Trasatti, S., *Advances in Electrochemistry and Engineering* **1976**, *10*, 213.
63. Feliu, J. M.; Herrero, E.; Climent, V., Electrocatalytic Properties of Stepped Surfaces. In *Catalysis in Electrochemistry*, Santos, E.; Schmickler, W., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; pp 127-163.
64. Hamelin, A.; Lecoœur, J., Behavior of Monocrystalline Gold Electrodes in Diluted Sodium Fluoride Solutions. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1971**, *36*, 714-&.
65. Schmickler, W., *Interfacial Electrochemistry*; Oxford University Press: New York, 1996.
66. Lecoœur, J.; Andro, J.; Parsons, R., The Behaviour of Water at Stepped Surfaces of Single Crystal Gold Electrodes. *Surf. Sci.* **1982**, *114*, 320-330.
67. Wieckowski, A., *Interfacial Electrochemistry : Theory, Experiment, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1999, p xviii, 966 p.
68. Gómez, R.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J., Dependence of the Potential of Zero Charge of Stepped Platinum (111) Electrodes on the Oriented Step-Edge Density:

- Electrochemical Implications and Comparison with Work Function Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 597-605.
69. Weaver, M. J., Potentials of Zero Charge for Platinum(111)-Aqueous Interfaces: A Combined Assessment from in-Situ and Ultrahigh-Vacuum Measurements. *Langmuir* **1998**, *14*, 3932-3936.
70. Cuesta, A., Measurement of the Surface Charge Density of Co-Saturated Pt(111) Electrodes as a Function of Potential: The Potential of Zero Charge of Pt(111). *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 11-22.
71. Rizo, R.; Sitta, E.; Herrero, E.; Climent, V.; Feliu, J. M., Towards the Understanding of the Interfacial Ph Scale at Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 138-145.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo III

**Electrooxidación de ácido fórmico en
electrodos monocristalinos de Pt(110)
modificados con adátomos de arsénico y
antimonio**

Capítulo 3. Electrooxidación de ácido fórmico en electrodos monocristalinos de Pt(110) modificados con adátomos de arsénico y antimonio

En este capítulo se ha estudiado la modificación superficial de los monocristales de Pt(110) tras la adsorción irreversible de adátomos metálicos del grupo del nitrógeno. Se han caracterizado los perfiles del sustrato con un ordenamiento superficial definido en función del adátomo (arsénico o antimonio), así como del grado de recubrimiento (pérdida de carga asociada al hidrógeno/anión). Se han estudiado los rangos de estabilidad de las adcapas generadas. La carga del adátomo se ha relacionado con la de platino sin modificar para analizar la existencia de un cambio en la estequiometría del adátomo o bien si la oxidación del adátomo interfiere con la del sustrato metálico.

Posteriormente se ha analizado el comportamiento de estos electrodos en para la electrooxidación de ácido fórmico. Se comprobará si hay variaciones de actividad o selectividad o variación del potencial de oxidación respecto del sustrato sin modificar.

Finalmente dichos resultados se compararon con los obtenidos con otro metal adsorbido mucho más analizado como es el bismuto.

3.1. Estructura de los electrodos monocristalinos de Pt(110)

La estructura superficial (110) es la que presenta la menor densidad atómica de todos los planos base de platino. Es la estructura más abierta y menos compacta de la estructura cúbica centrada en las caras ($0.91 \cdot 10^{15}$ átomos/cm² que se corresponden con una densidad de carga de $147 \mu\text{Ccm}^{-2}$ para una transferencia de un electrón por átomo de platino).

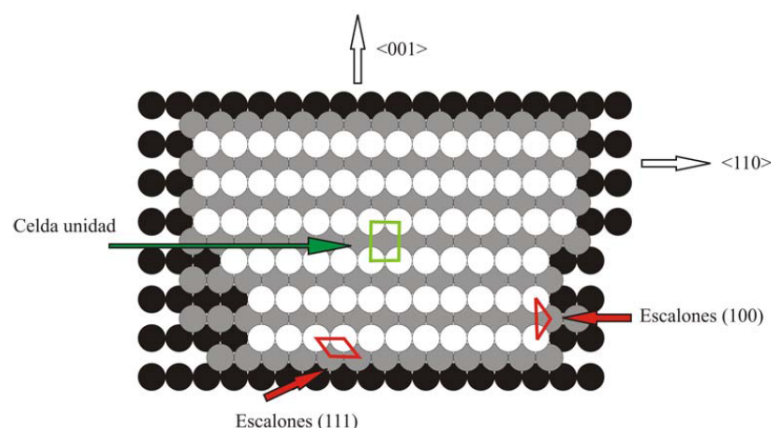


Figura 3-1. Estructura Pt(110)²

Esta superficie es heterogénea y conformada por dominios bidimensionalmente ordenados de largo alcance (1x1) separados por dominios {110} y {111} de pequeño tamaño. Presenta una

baja coordinación (Figura 3-1) y una elevada energía superficial por lo que suele sufrir reconstrucciones (2.3.3). Una de ellas es la reconstrucción (1x2) o “missing row”, donde se elimina de forma alternada una de cada dos filas atómicas en la dirección [110]. Mediante un análisis voltamétrico las dos estructuras (1x1) y (1x2) son indistinguibles por lo que durante el procedimiento experimental habrá mezcla de ambas. A lo largo de los años se han analizado diferentes variables con el fin de controlar la estructura de este ordenamiento superficial para relacionarlo con la reactividad del electrodo.

Inicialmente, al trabajar con estos electrodos se obtenía un perfil voltamétrico poco definido, debido a que el pre-tratamiento aplicado a los electrodos consistía en un tratamiento térmico seguido de enfriamiento al aire, lo que produce superficies con un número de defectos elevado. Posteriormente se enfrió en una atmósfera reductora obteniendo en la voltametría de caracterización superficial un perfil más específico que consistía en un doble pico en la región de hidrógeno³, tal y como se había observado en el Pt(100)⁴ (Figura 2-9). Este hecho ratificó la importancia del tratamiento previo aplicado al electrodo por lo que fue necesario realizar varios estudios relacionando el tratamiento térmico y el enfriamiento con la reconstrucción superficial. Mediante análisis SXS (Surface-X-Ray scattering) realizados por el grupo de Markovic⁵⁻⁶ se concluyó que el tipo de ordenación dependía del pre-tratamiento⁷. La estructura (1x1) generada a 810°C es la habitual cuando se realiza un tratamiento térmico a la llama (alcanza hasta 1300°C). Esta estructura se mantiene al enfriar en atmósfera reductora. Pero si este enfriamiento se produce al aire de forma pausada y posteriormente se enfría en corriente de Ar/H₂ o bien de H₂ la estructura será la (1x2).

Mediante el uso de la radiación sincrotrón⁸ se observó que la velocidad con la que se producía el enfriamiento también afectaba a la reconstrucción. Presentaba un pico afilado con enfriamientos rápidos (1x1) mientras que picos más anchos se apreciaban en los mismos potenciales⁶ si el enfriamiento era lento, correspondiéndose con la estructura (1x2).

Otro tipo de enfriamiento empleado con estos electrodos es, como se explicó en el apartado (2.4.2), mediante CO adsorbido en superficie. Mientras que en el caso del Pt(111) o Pt(100) no se altera el perfil voltamétrico tras oxidar electroquímicamente la adcapa de CO a CO₂, en el caso del Pt(110) el perfil voltamétrico varía drásticamente (Figura 3-2).

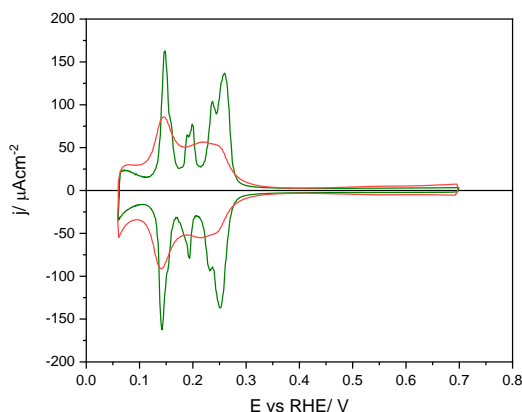


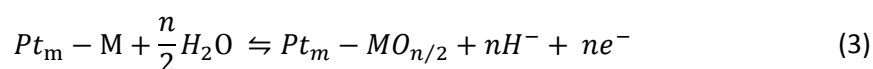
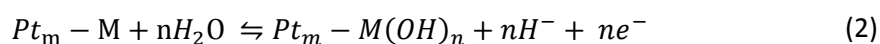
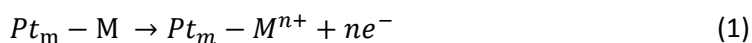
Figura 3-2. Voltametría cíclica en HClO₄ 0.1M de Pt(110) enfriado en H₂/Ar (rojo) o enfriado en CO (verde)

Esta cuestión todavía está en revisión⁹ y continúa en discusión. No existe consenso sobre los estados del CO en la superficie y el ordenamiento superficial. Para obtener mayor información estructural sería necesario complementar con otros estudios de microscopía o Rayos X.

El perfil voltamétrico del Pt(110) fue analizado en el apartado (2.2.1). En H₂SO₄ se observa que la carga sería de 220 μCcm⁻², valor que se correspondería con la estructura de la reconstrucción (2x1). Sin embargo, el método de desplazamiento de CO ha confirmado que la carga es de 150 μCcm⁻² para la monocapa de hidrógeno y que el resto de carga es debida a la carga de aniones (sulfato).

3.2. Electroodos monocristalinos de Pt(110) modificados superficialmente

En general el comportamiento de los metales adsorbidos en la superficie Pt(110) tras una adsorción irreversible presenta dos zonas características. La primera se encuentra en la zona de potenciales bajos. Tras el tratamiento térmico la carga de esta zona es máxima. Conforme aumenta la presencia de adátomos se disminuye la carga de esta región, que es debida a la adsorción de aniones e hidrógeno, puesto que existen menos sitios libres en la superficie. La segunda zona se encuentra a altos potenciales. Se generan picos reversibles por la formación de compuestos oxigenados de adátomos en superficie mediante la combinación del metal con oxígeno o grupos OH ((2),(3)) :



Ciclando en el rango de estabilidad del metal adsorbido el perfil permanecerá reproducible indicando tanto el ordenamiento del sustrato como la estabilidad del adátomo. En esta región los estados oxidados no son solubles evitando su desorción y el cambio en el recubrimiento.

En los electrodos Pt(111) y Pt(100) la relación entre la superficie del electrodo y el modificador superficial viene dada por el balance de cargas. Se pueden establecer las curvas de calibrado y determinar la estequiometría de las reacciones redox que se producen en superficie. Sin embargo, en el Pt(110) generalmente los procesos redox de las especies adsorbidas se producen en la región de altos potenciales. En esta zona interfieren con la oxidación del sustrato¹⁰. Como consecuencia, el cálculo de la estequiometría de la reacción superficial se complica ya que, si ambas llegan a superponerse, pueden tenerse en cuenta en el balance de cargas las debidas a especies oxigenadas sobre los sitios libres de platino.

Por tanto no es posible determinar la estequiometría, pero esto no influirá en la determinación del recubrimiento mediante la expresión¹¹ (4)

$$\theta_{Ad} = 1 - \theta_H \cong 1 - \frac{Q_{Pt}}{Q_{Pt}^0} \quad (4)$$

que relaciona el recubrimiento del metal adsorbido (θ_{Ad}) o adátomo con el recubrimiento de platino en la región de hidrógeno (θ_H). Por tanto, el recubrimiento se calcula en función de los sitios bloqueados en la superficie del metal. Se estima una relación entre la cantidad adsorbida y la variación del pico a 0.13 V debido al recubrimiento de hidrógeno y anión midiendo $Q_{Pt(110)}$ (cargas en la región de bajos potenciales para la superficie recubierta con adátomo) y $Q_{Pt(110)}^0$ (carga del blanco tras el tratamiento térmico).

3.2.1. Adsorción irreversible de arsénico sobre Pt(110)

En el perfil voltamétrico del Pt(110) modificado superficialmente con arsénico adsorbido se observan dos zonas como se indicó anteriormente. La primera es la región de adsorción de hidrógeno que depende proporcionalmente del grado de recubrimiento de adátomo. En la Figura 3-3a se puede observar cómo disminuye la carga en esta zona al aumentar el As aunque sea con recubrimientos bajos. La otra zona se encuentra a potenciales altos entre 0.3 y 0.7 V. Se corresponde con la reacción redox superficial. Con recubrimientos medios aparecen dos picos a 0.56 y 0.66 V en el barrido positivo y una onda poco definida en el barrido negativo. (Figura 3-3b). Si se aumenta la cantidad de adátomo y por tanto el recubrimiento, un tercer pico se puede visualizar a 0.42 V. Además, se definen en el barrido negativo en varios picos

(Figura 3-3c). Si la ventana de potencial se mantiene dentro del rango de estabilidad del adátomo ($E_{i}=0.7$ V) el perfil se mantiene estable y no hay disolución del adátomo adsorbido.

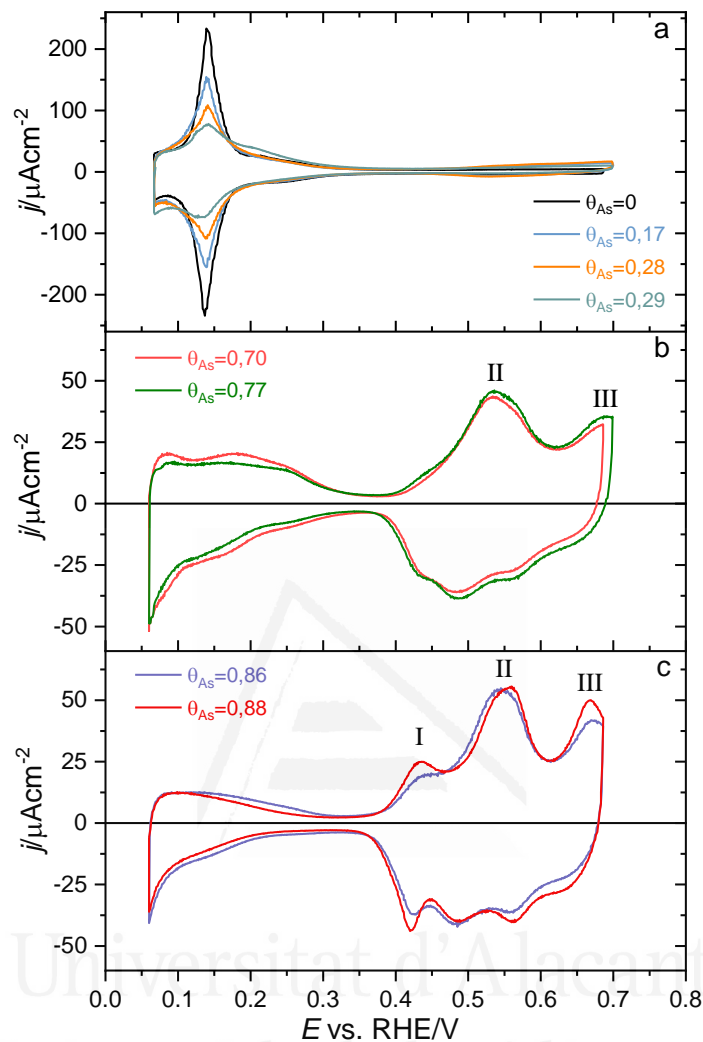


Figura 3-3. Voltagrama en H_2SO_4 0.5M a 50 mV s^{-1} de Pt(110)/As a varios recubrimientos. a) Pt(110) (línea punteada) y Pt(110)/As a recubrimientos bajos. b) Pt(110)/As con $\theta_{\text{As}}=0.70$, 0.77 . c) Recubrimientos altos Pt(110)/As $\theta_{\text{As}}=0.86$, 0.88

Para analizar la posible relación entre los picos se estudiará el proceso desorción del adátomo. En la Figura 3-4a se observa la variación con los ciclos disolviendo el adátomo mediante incremento de la ventana de potencial. En Figura 3-4b se observa que el pico I desaparece produciendo un incremento en la señal del pico II, lo que indicaría algún tipo de relación entre ambos. Incluso podría tratarse, como ocurre en el Pt(111)/As¹²⁻¹³, que el pico II se correspondiera con un capa estable a bajos recubrimientos de metal adsorbido y que, al incrementar el As, produjera la aparición de otra estructura más compacta que da lugar al pico I. Esta estructura sería más inestable dado que desaparece más rápidamente al incrementar el potencial.

El pico III únicamente se ve alterado al llevar el potencial límite a valores muy elevados. Esto podría indicar que se trata de un pico de disolución.

En el barrido negativo, sin embargo, aparecen dos picos debidos a la redistribución de cargas, que pueden verse alterados por el posible redepósito del arsénico disuelto en el barrido positivo.

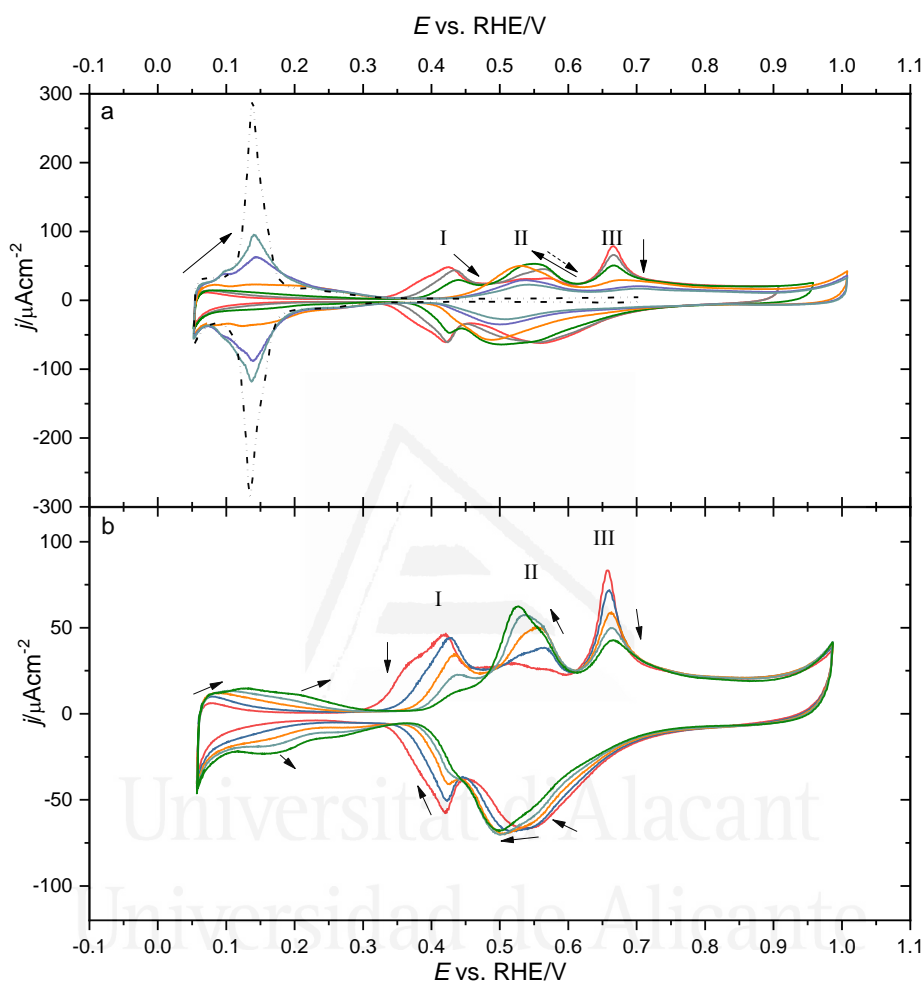


Figura 3-4. Perfil voltamétrico en H_2SO_4 0.5M a 50 mV s^{-1} . a) Pt(110) (línea punteada) y Pt(110)/As con diferentes recubrimientos. b) Perfil de desorción de As en Pt(110)/As

Para los otros planos base el perfil voltamétrico es menos complejo. En el caso del Pt(111)/As aparece el proceso redox a 0.57V (Figura 3-5A) mientras que en Pt(100)/As se observan picos anchos entre 0.5 y 0.9V¹² (Figura 3-5B).

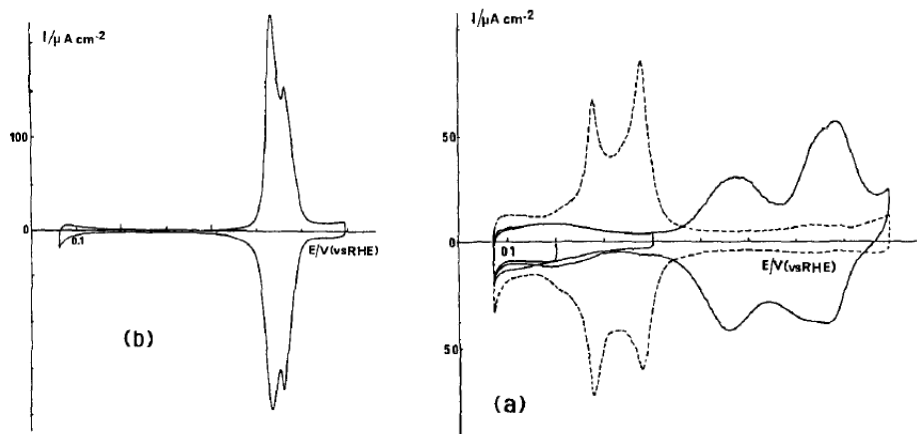


Figura 3-5. Perfil voltamétrico en H₂SO₄ 0.5M a 50 mV s⁻¹ de a) Pt(111)/As θ_{As}=0.97. b) Pt(100) (línea punteada) y Pt(100)/As θ_{As}=0.95. Reproducido de ¹².

Una vez caracterizada la superficie, se integra la carga de los picos de oxidación de arsénico y se representa frente a la carga de sitios de Pt(110) libres (Figura 3-6). Por un lado, se integra la carga correspondiente a los picos a 0.42V (I) y 0.56V (II) y por otro la carga total de arsénico descontando la carga debida a la oxidación de la superficie del sustrato de platino.

Se obtiene una relación lineal entre ambos lo que sugiere que la estequiometría se mantiene con el recubrimiento de arsénico.

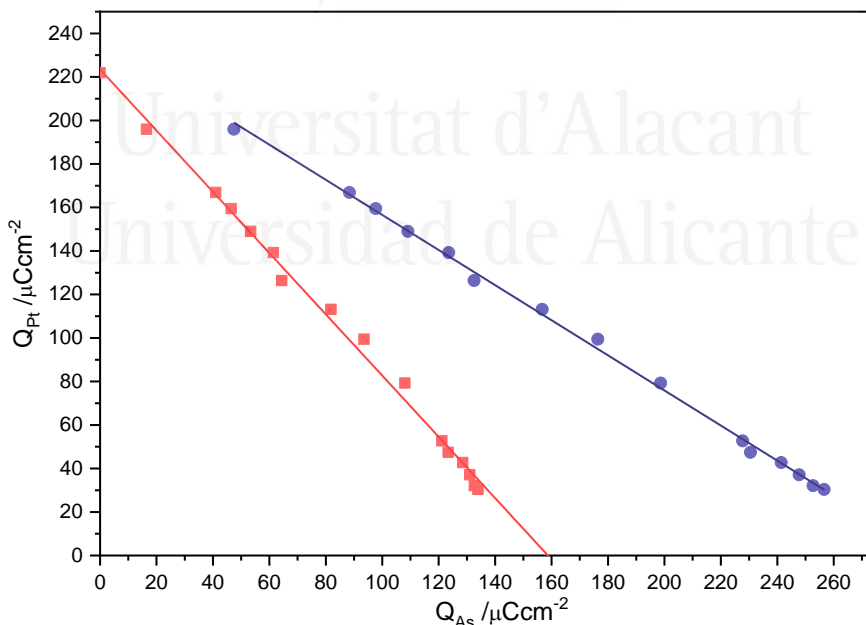


Figura 3-6. Carga de platino frente a carga de As en electrodos Pt(110)/As dividida en la carga asociada a región I y II (cuadrados) y la carga total Pt(110)/As (círculos)

De los ajustes lineales se puede obtener las relaciones:

$$Q_{Pt} = Q_{Pt}^0 - 1.4Q_{As} \tag{5}$$

$$Q_{Pt} = Q_{Pt}^0 - 0.8Q_{As} \quad (6)$$

La pendiente de la ecuación (5), que representa la integral de la suma de los picos I y II, indica que As bloquea dos sitios de platino en superficie y supone 3 electrones en el proceso redox. Esta relación es parecida a la observada en el Pt(111)/As¹⁴.

En el caso de la carga total que representa la ecuación (6) la interpretación ya no es tan simple. Dado que no existe recubrimiento completo de la superficie habrá sitios libres que se oxidarán en esta zona alterando el balance de cargas. Además, habrá sitios de platino libres como consecuencia de los sitios liberados por los átomos de arsénico que han sido desorbidos al aumentar la ventana de potencial por encima del rango de estabilidad de 0.7 V. Esta situación estaría en consonancia con los resultados obtenidos para el Pt(111)/As en la literatura¹⁵ donde se continua observando la evolución de hidrógeno.

3.2.2. Adsorción irreversible de antimonio

En la Figura 3-7 se observa el perfil voltamétrico de antimonio depositado mediante adsorción irreversible (2.2.2) sobre la superficie de Pt(110). Conforme aumenta el recubrimiento de Sb el pico reversible en la zona de potenciales bajos disminuye. Sin embargo, en la región de oxidación del adátomo aparecen varias contribuciones.

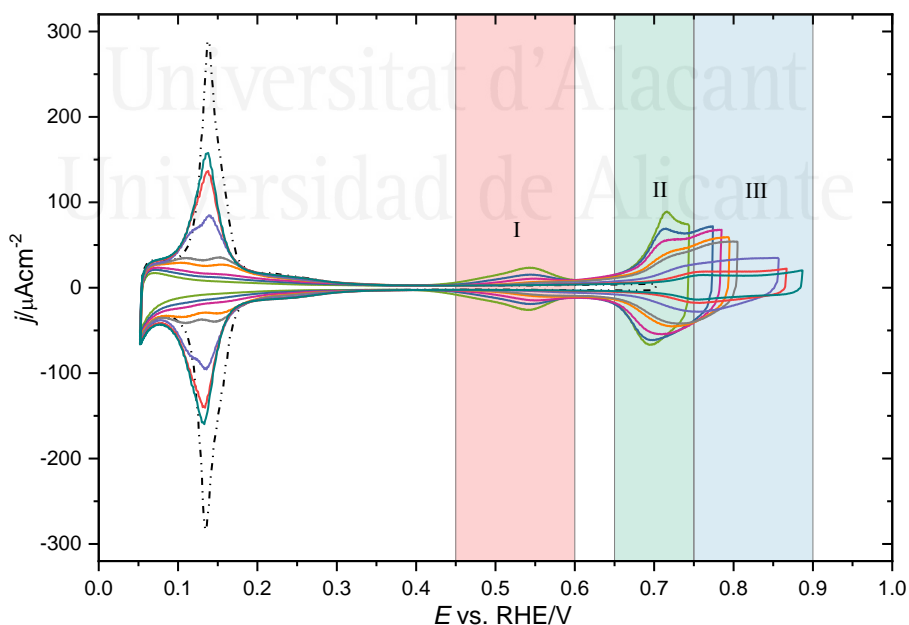


Figura 3-7. Perfil voltamétrico con H₂SO₄ 0.5M a 50 mV s⁻¹ de Pt(110) (línea punteada) y Pt(110)/Sb a diferentes recubrimientos

La primera se encuentra centrada en 0.55 V y solo es visible a partir de un recubrimiento alto. Alrededor de 0.7 V se observa una zona donde se encuentra el pico de mayor densidad de carga. Al ir aumentando el potencial se observa la inestabilidad del perfil lo que implica la pérdida de adátomo de la superficie hacia la disolución. En este rango de potencial, también comienza la oxidación del sustrato por lo que se solapa con la tercera región en la que tienen lugar los procesos redox en la superficie. Por esta razón no es posible realizar un balance de cargas ajustado ya que no sería lineal y no se ajustaría a la estequiometría del sistema (Figura 3-8).

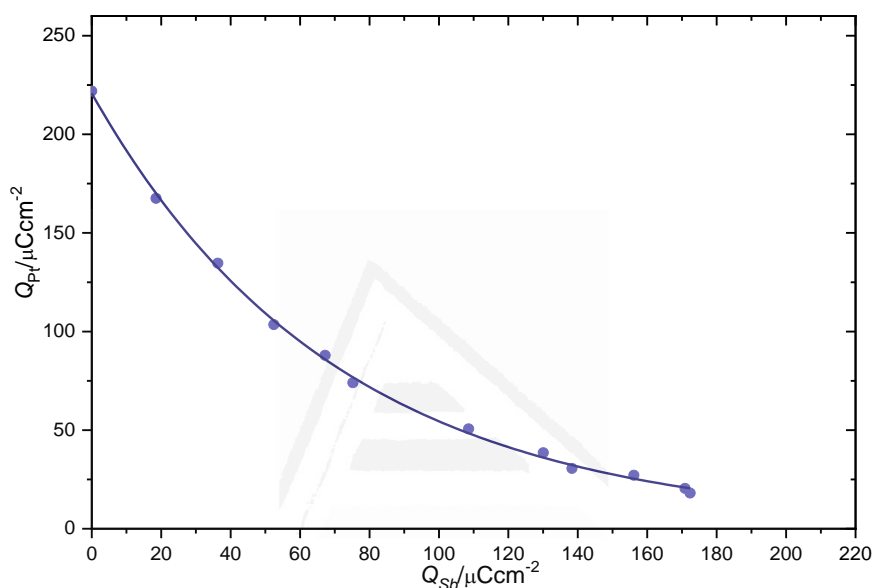


Figura 3-8. Carga de platino frente a la carga de Pt(110)/Sb

El recubrimiento de adátomo será calculado según la ecuación (4) en función de los sitios bloqueados en superficie y estimando la relación entre la cantidad adsorbida y la variación del carga en la zona de bajos potenciales.

3.3. Electrooxidación de ácido fórmico en Pt(110)

Como se comentó anteriormente la oxidación de ácido fórmico (1.1) es una reacción sensible a la estructura superficial del electrodo de trabajo. Los mayores valores de corriente se alcanzan para el Pt(100) en el barrido negativo a bajos potenciales presentando histéresis. El Pt(111) presenta una corriente mucho más pequeña con una pequeña histéresis debida al envenenamiento con CO (Figura 1.2).

En el caso del Pt(110) muestra corrientes muy bajas en el barrido positivo hasta 0.75 V (Figura 3-9). Hasta este potencial, la superficie del electrodo se encuentra bloqueada por CO¹⁶ que es un producto de la oxidación del ácido fórmico. Si se aumenta más el potencial comienza a apreciarse un pico debido oxidación del electrodo. A potenciales suficientemente altos el CO se oxida a CO₂. En el barrido negativo la corriente aumenta significativamente debido a que la superficie se encuentra reactiva y con sitios libres y comienza a oxidar el ácido fórmico hasta que la superficie se bloquea de nuevo con CO y la corriente disminuye. Además podría existir una contribución por formación de una adcapa de agua fuertemente adsorbida.

Se aprecia una notable diferencia entre el barrido positivo y negativo, por lo que presenta histéresis. Al barrer la superficie con ciclos consecutivos es posible observar una disminución de la corriente. Por tanto, existe una desactivación de la superficie con los ciclados debido a que se alcanzan potenciales donde se producen procesos de oxidación superficial además del desorden producido por la adsorción y eliminación de CO. Esta caída de corriente entre ciclos no es tan significativa en otros planos de base.

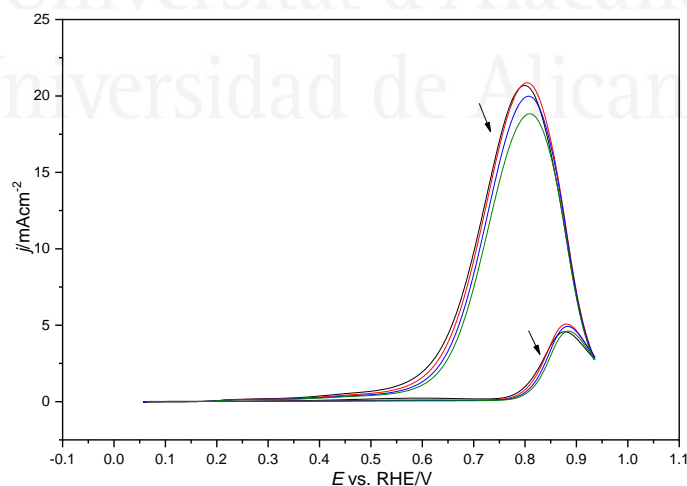


Figura 3-9. Perfil voltamétrico de un electrodo monocristalino de Pt(110) en H₂SO₄ 0.5M y 0.1M HCCOH

3.4. Electrooxidación de ácido fórmico en electrodos de Pt(110) modificados superficialmente

Los metales, como el As¹⁵, el Bi¹¹ o el Sb¹⁷⁻²¹, son más electropositivos y donan sus electrones al platino modificando sus propiedades electrónicas. Inicialmente se estudiaron las superficies densamente empaquetadas como Pt(111)^{15, 17, 22-24} o el Pt(100)^{18-20, 24}. Posteriormente se abordó el análisis de adátomos con Pt(110)^{11, 21} ya que la interferencia con la oxidación del sustrato al incrementar el potencial supone un problema en la determinación de la estequiometría de la reacción superficial.

Estos modificadores superficiales se utilizan para alterar la relación entre los dos caminos de reacción que se observan en el ácido fórmico aumentando la actividad de HCOOH y/o disminuyendo la formación de CO.

El ácido fórmico precisa un número de sitios contiguos en la superficie del sustrato de platino para su oxidación. Este número es menor que el necesario para llevar a cabo la reacción de formación de CO. Introduciendo modificadores, con la geometría adecuada, que eviten la presencia de dominios grandes en superficie se evitara la vía del CO y se aumentará la velocidad de la reacción directa. Por tanto la presencia de adátomos aumenta la velocidad de oxidación del ácido fórmico.

3.4.1. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/As

En Figura 3-10 se observa el perfil de la oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110) recubierto por As.

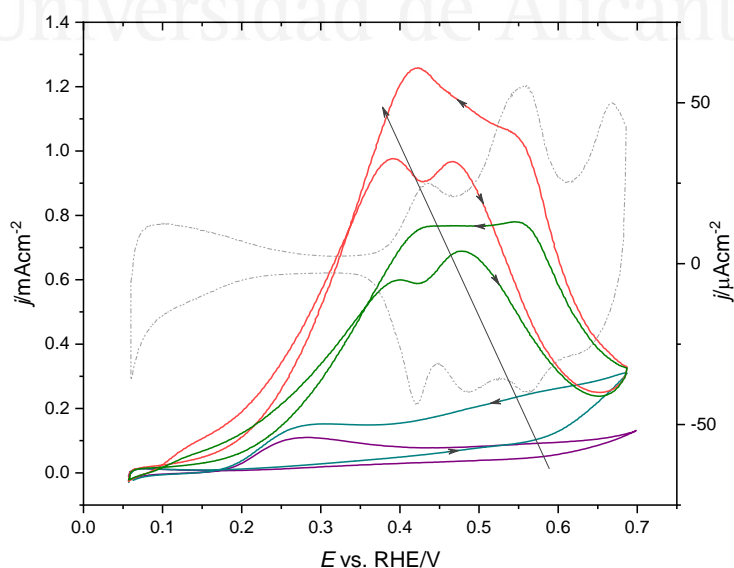


Figura 3-10. Perfiles voltamétricos en H₂SO₄ 0.5M+0.25M HCOOH a 50 mV s⁻¹ de Pt(110) (línea punteada) y Pt(110)/As a diferentes recubrimientos

El voltagrama muestra que las corrientes del electrodo modificado con adátomos son superiores que las obtenidas con Pt(110) tras el tratamiento térmico. Además, la densidad corriente aumenta de con el recubrimiento y se desplazan a potenciales más bajos. Aun así el orden de magnitud no es muy elevado comparado con el obtenido con otros adátomos¹¹ para este mismo electrodo. La causa de esta pequeña corriente podría ser la ventana de potencial. El rango de estabilidad del arsénico en superficie alcanza hasta un potencial de 0.7 V. A dicho potencial no se produce la oxidación de CO y por tanto no se elimina todo el veneno en la superficie del electrodo. Por ello el barrido de vuelta, aunque presenta histéresis, el valor de corriente será menor del que se podría alcanzar con un rango de estabilidad más alto del adátomo. Aun así, la histéresis aumenta conforme lo hace el recubrimiento. A altos recubrimientos de arsénico aparecen dos picos de oxidación a 0.38 y 0.47 V. Dado que el proceso redox del adátomo comienza a un potencial más positivo (0.42 V) que la primera señal observada, podría indicar que se corresponde con la oxidación de ácido fórmico. Como se ha comentado anteriormente, la existencia de esta oxidación implicaría que en la superficie hay dominios pequeños, con muy pocos sitios libres además de la reducción del arsénico adsorbido. Esta oxidación también implicaría una fuerte interacción de los aniones formiato con la superficie ya que es capaz de interactuar a pesar de los problemas estéricos por la presencia de arsénico.

La explicación del segundo pico podría ser más complicada. Podría deberse a la oxidación bifuncional del CO adsorbido o bien a la oxidación del metal adsorbido como $\text{As}(\text{OH})_3$ ²⁵ pero con los mismos sitios libres en superficie.

El perfil presenta histéresis entre ciclos, aunque es muy pequeña e incluso desaparece a valores de bajos potenciales donde el ciclo positivo tiene más corriente que el negativo (bajo nivel de envenenamiento). Pero la histéresis también puede tener otros factores como movimientos atómicos en superficie, principalmente del adátomo o bien bloqueo por parte de otros adsorbatos de sitios libres en la superficie.

Representado las densidades de corriente para los dos picos del primer ciclo de HCOOH frente al recubrimiento de As se obtiene la Figura 3-11.

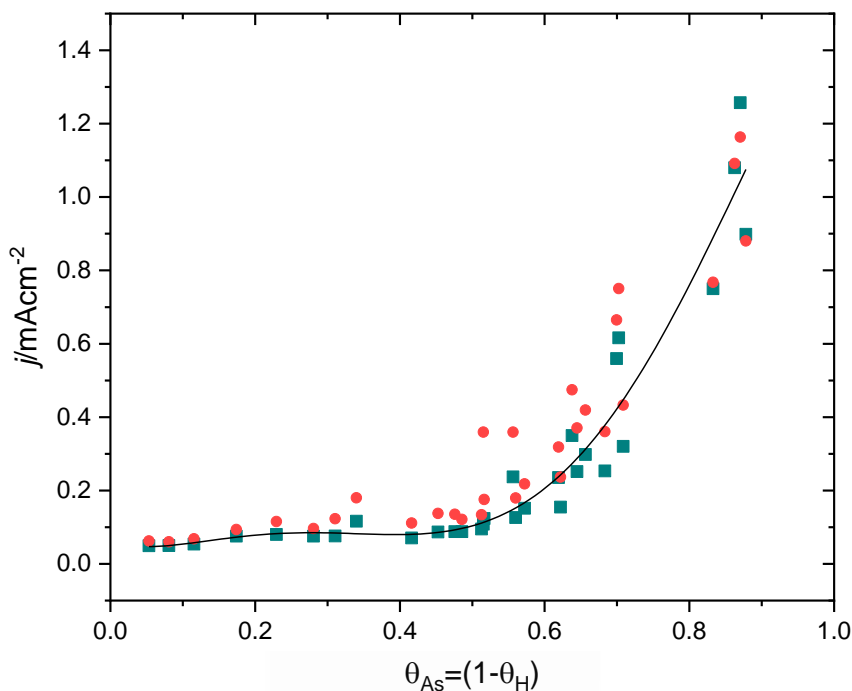


Figura 3-11. Densidades de corriente máxima de Pt(110)/As en H₂SO₄ 0.5M+0.25M HCOOH a 50 mV s⁻¹ en el primer (círculos) y segundo pico (cuadrados) del primer ciclo de la oxidación de HCOOH frente al recubrimiento de arsénico

Hay dos tramos diferenciados separados alrededor de $\theta_{As}=0.5$. A recubrimientos menores la corriente es pequeña, aunque alcanza un máximo para un valor de 0.25. Para ese recubrimiento comienza el crecimiento del pico (II) (Figura 3-4) de Pt(110)/As. Conforme el recubrimiento se incrementa el pico (I) comienza a crecer y la corriente de oxidación también aumenta. Por tanto, la densidad de corriente de oxidación es proporcional al recubrimiento.

Este comportamiento difiere del observado en los planos más densamente empaquetados la corriente aumenta hasta un valor máximo de recubrimiento donde comienzan a disminuir (Figura 3-12). A partir de un cierto valor no se incrementa con el recubrimiento.

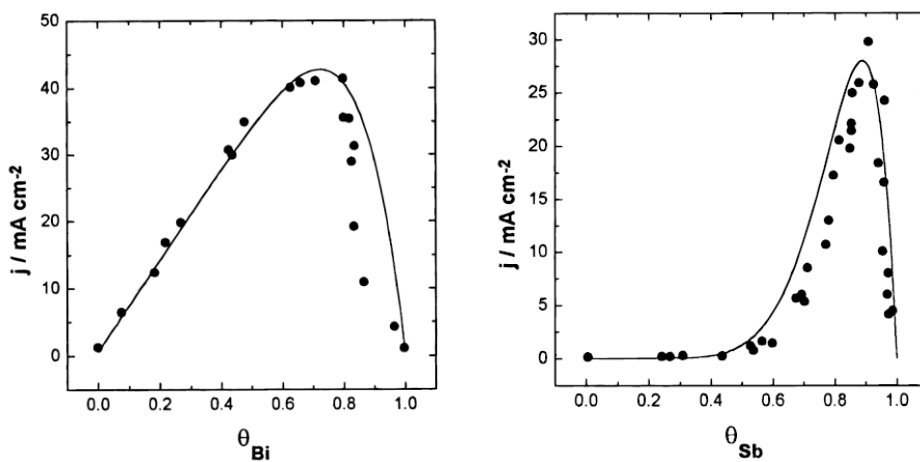


Figura 3-12. Oxidación de ácido fórmico frente al recubrimiento para Pt(111)/M en H_2SO_4 0.5M+0.25 HCCOH. a) Pt(111)/Bi b) Pt(111)/Sb. Reproducido de ²⁶

Esto quiere decir que incluso a altos recubrimientos de arsénico el anión formiato de la disolución es capaz de alcanzar los sitios libres de platino en la superficie y reaccionar produciendo la oxidación de ácido fórmico. Hay dos fenómenos que podrían explicar este comportamiento. Por un lado, el arsénico puede comportarse como una estructura bifuncional. El oxígeno adsorbido sobre el adátomo puede facilitar la eliminación de CO que podría contribuir en el pico observado a 0.47V en la oxidación del HCOOH. Este comportamiento fue propuesto por Motoo ²⁷ y ha sido señalado en la eliminación del CO adsorbido²⁸. Por otro lado la estructura menos densamente empaquetada y más abierta del Pt(110) frente a otras superficies permitiría mayor acceso y reactividad. Esto supondría una alta actividad de nanopartículas modificadas con As tal y como se observó para nanopartículas modificadas con Bi²⁹.

3.4.2. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/Sb

En el caso de Pt(110)/Sb se observan corrientes muy superiores a las obtenidas para el arsénico adsorbido. Mientras que la corriente máxima ronda los 25 mAcm^{-2} en la superficie modificada con Sb en el As el pico de corriente máxima aparece aproximadamente a 1 mAcm^{-2} .

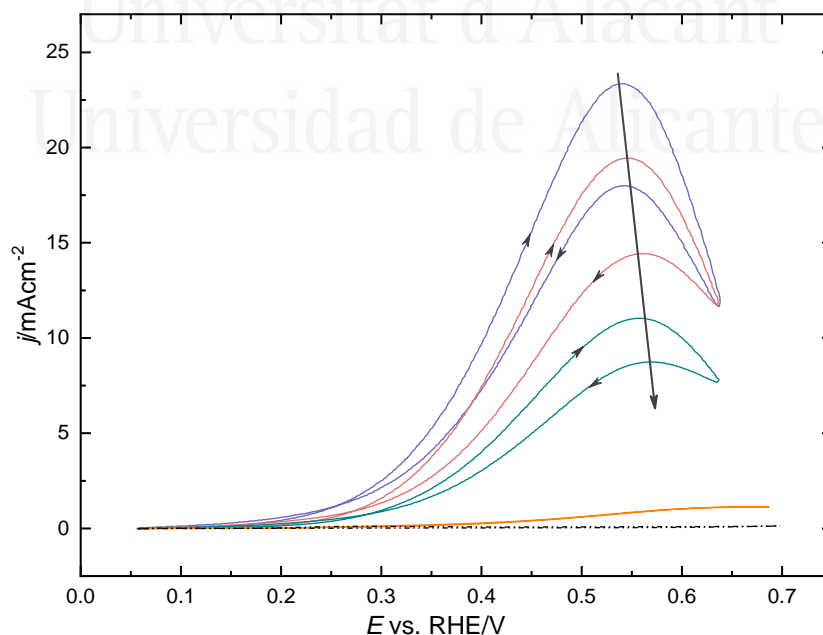


Figura 3-13. Perfiles voltamétricos en H_2SO_4 0.5M+0.25M HCCOH a 50 mV s^{-1} de Pt(110) (línea punteada) y Pt(110)/Sb a diferentes recubrimientos.

Aparece un único pico de oxidación cuya corriente no solo aumenta, sino que se desplaza a potenciales menos positivos. La densidad de corriente se incrementa con el recubrimiento de adátomo llegando a ser máximo en superficies completamente bloqueadas.

Durante todo el ciclo las corrientes del barrido positivo son mayores que las del negativo, no como ocurría en el caso del As donde se producía un cambio a bajos potenciales. Podría ser debido a que la adsorción de especies derivadas del ácido fórmico llegara a modificar la adcapa de metal pudiendo ser esta diferente en el barrido de positivo y negativo. De esta manera no solo variaría el comportamiento electrocatalítico, sino que se eliminaría la presencia de veneno en la superficie del electrodo.

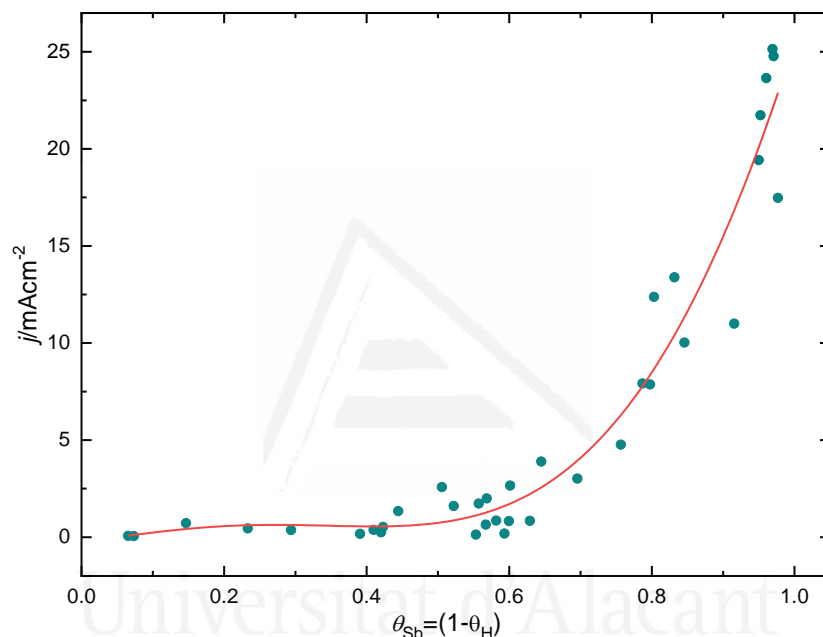


Figura 3-14. Densidades de corriente máximas obtenidas a 0.55V para Pt(110)/Sb en H_2SO_4 0.5M+0.25M HCOOH a 50 mV s^{-1} durante el primer ciclo de la oxidación de ácido fórmico.

Como sucedía en el caso de la superficie recubierta con arsénico, cuando el antimonio se adsorbe en superficie no solo la corriente aumenta con el recubrimiento, sino que se aprecian dos grados niveles de crecimiento diferentes de la densidad de corriente en función de la cantidad de metal adsorbido. El incremento se observa aproximadamente a partir de un $\theta_{Sb} > 0.6$.

3.4.3. Oxidación de ácido fórmico sobre Pt(110)/Bi

Con el fin de contrastar el procedimiento experimental aquí expuesto con resultados previos obtenidos en la literatura se reprodujo el método de trabajo con uno de los sistemas más estudiados¹¹, bismuto como metal adsorbido en superficie. Comparando los resultados

medidos (Figura 3-15) con los presentados en la bibliografía (Figura 3-16) se observa que a pesar de la diferencia en rango de corriente debido a la diferente la velocidad de barrido, tanto el perfil de oxidación del ácido fórmico (Figura 3-15b y Figura 3-16b) como la densidad de corriente frente al recubrimiento (

Figura 3-18) proporcionan perfiles semejantes. Con lo cual se ratifica la metodología de trabajo.

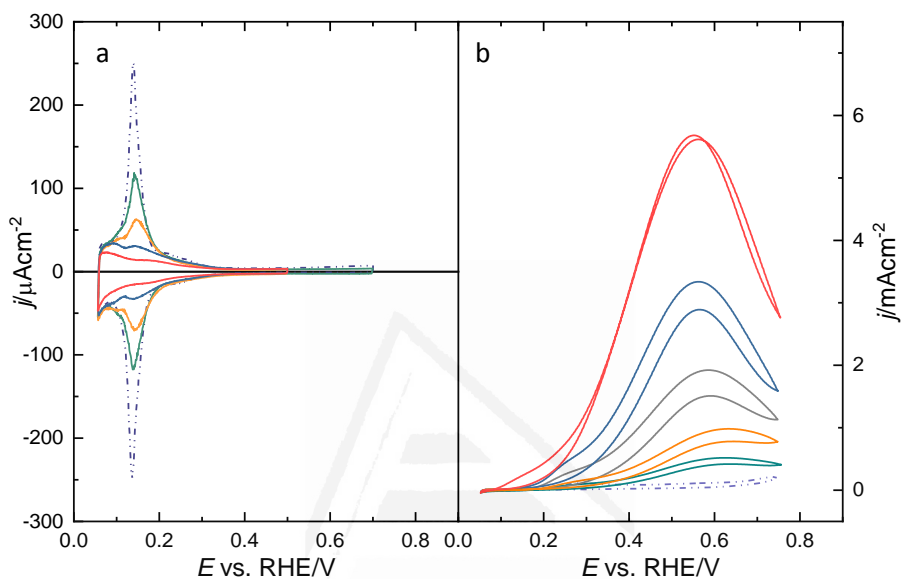


Figura 3-15. Perfil voltamétrico de Pt(110)/Bi a diferentes recubrimientos en H₂SO₄ 0.5M+0.25M HCOOH a 50 mV s⁻¹. a) Evolución del voltagrama de Pt(110). b) Electrooxidación de ácido fórmico.

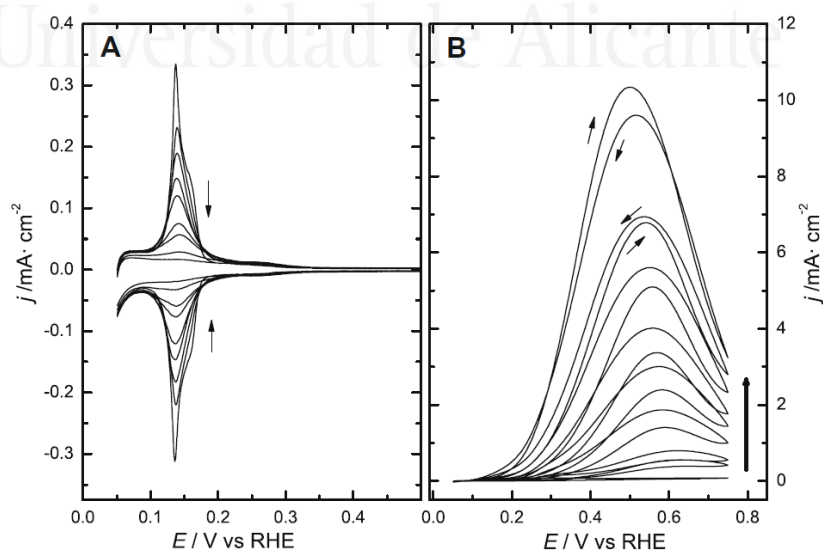


Figura 3-16. Perfil voltamétrico de Pt(110)/Bi a diferentes recubrimientos en H₂SO₄ 0.5M+0.25M HCOOH a) Evolución del voltagrama de Pt(110) a 50 mV s⁻¹ b) Electrooxidación de ácido fórmico (20 mV s⁻¹). Reproducido de ³⁰

Al analizar la electrooxidación del ácido fórmico en el Pt(110)/Bi aparece histéresis excepto a recubrimientos altos. La carga de formación del veneno (CO) disminuye linealmente con el recubrimiento de Bi¹¹ (Figura 3-17) ya que, a circuito abierto, se genera el intermedio venenoso incluso en superficies parcialmente recubiertas. Esta inhibición se podría deber a un efecto de tercer cuerpo.

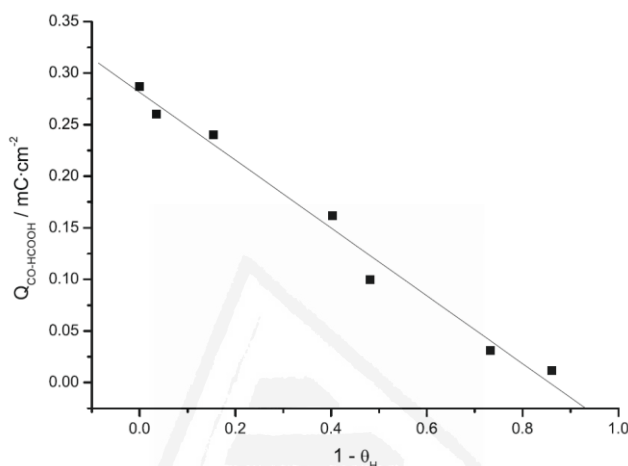


Figura 3-17. Recta de la densidad de carga de eliminación espontánea de CO frente al recubrimiento de Bi ($1-\theta_H$). Reproducido de ³⁰

En el caso de Pt(110)/As los resultados fueron similares. La inhibición de la formación de veneno también es efectiva en superficies con recubrimientos elevados. Al utilizar antimonio como modificador superficial no pudo analizarse debido a su inestabilidad en superficie. La carga de oxidación del CO incluiría una contribución por disolución del adátomo.

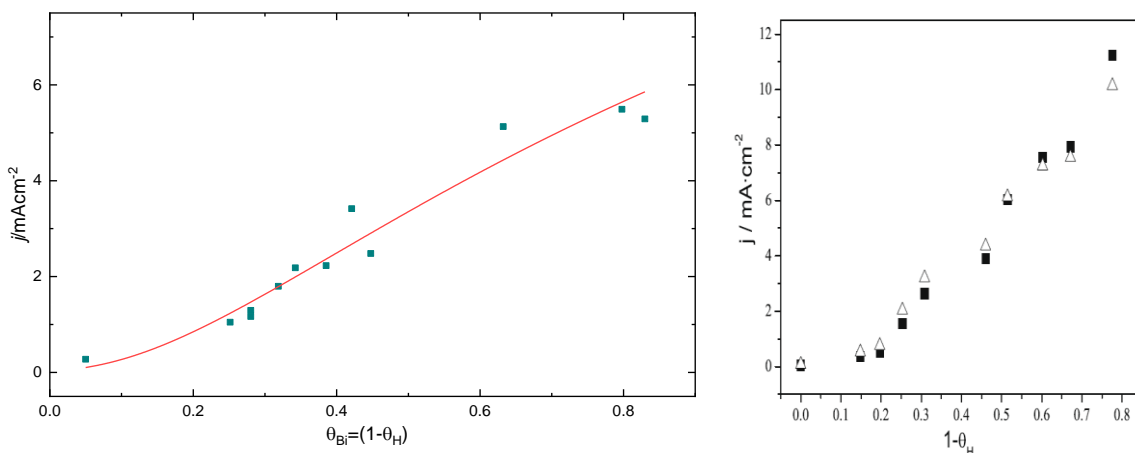


Figura 3-18. Densidades de corriente máximas obtenidas a 0.55V para durante el primer ciclo de la oxidación de ácido fórmico. Pt(110)/Bi en H_2SO_4 0.5M+0.25M HCOOH. Ciclo positivo (■). Ciclo negativo (Δ). a) 50 mV s^{-1} b) 20 mV s^{-1} . Reproducido de ³⁰

Analizando el comportamiento de la corriente frente al recubrimiento en la

Figura 3-18 se observa un comportamiento parecido al obtenido con los demás metales del grupo del nitrógeno estudiados con esta estructura cristalina Pt(110). La máxima actividad aparece cuando la cantidad de metal adsorbida es alta.

En los demás planos base, los más densamente empaquetados, la corriente de pico aumenta con el recubrimiento hasta un cierto valor a partir del cual disminuye (Figura 3-12). Para comparar el comportamiento de Pt(110)/Bi fue necesario encontrar una estructura abierta o con gran número de defectos³¹ sobre la que adsorber el adátomo. Se empleó Pt(100)/Bi pero, enfriado al aire¹⁸ tras el tratamiento térmico, incrementando así el número de defectos. En este ordenamiento con una configuración abierta también se observó una gran actividad con electrodos completamente recubiertos.

3.5. Conclusiones

Se ha caracterizado el perfil del electrodo modificado, así como los rangos de estabilidad de las adcapas generadas por adsorción irreversible. Se ha establecido la relación de cargas de adátomo frente a platino sin modificar siendo lineal para el arsénico y no lineal para el antimonio. También se ha comprobado que, en todos los casos, la modificación superficial de los electrodos monocristalinos de platino con elementos del grupo XV de la tabla periódica produce un incremento de la actividad en la electrooxidación de ácido fórmico.

La mayor reactividad se alcanza a altos valores de recubrimiento. Aunque aparentemente la superficie cubierta por adátomo no debería permitir la interacción con la especie electroactiva la estructura del Pt(110), abierta y con una baja densidad de empaquetamiento, habilita la reactividad a nivel atómico. Pero además existe otro factor, la movilidad superficial del adátomo sobre la superficie. Esta dependerá del tamaño del adátomo y de la fuerza de enlace con la superficie que es función de la diferencia de electronegatividad entre ambos átomos. Esta movilidad produciría más sitios de los existentes en la ordenación superficial inicial y además de incrementar la reactividad permitirá la adsorción de otras especies (agua, aniones, etc.). Debido a que Variando el potencial se cambia la reactividad se podría justificar las diferencias entre los barridos de ida y vuelta sí como la inhibición de la formación de CO a circuito abierto.

En la Figura 3-19 se compara el comportamiento para los diferentes adátomos el bismuto parece ser el más catalítico a potenciales bajos en el barrido positivo, aunque el mayor incremento en corriente se alcanza con antimonio adsorbido en superficie.

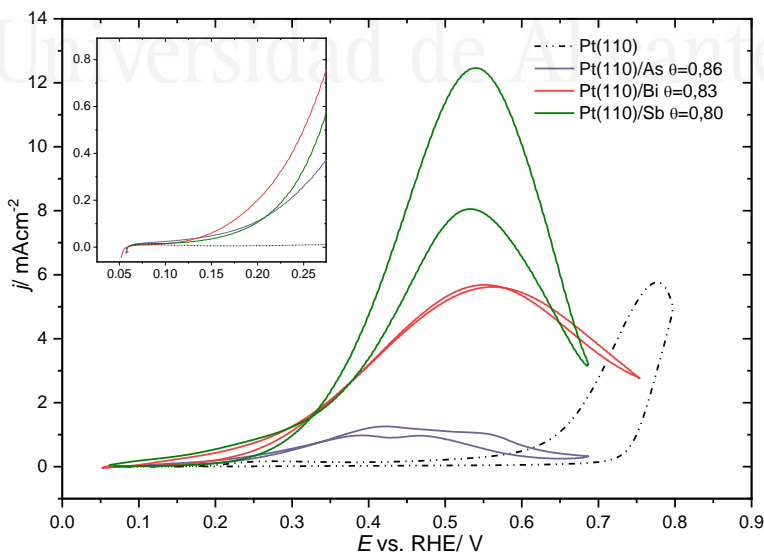


Figura 3-19. Representación de Pt(110)/M (M=Bi, Sb, As) a similares recubrimientos en H₂SO₄ 0.5M+0.25M HCOOH a 50 mV s⁻¹.

En el arsénico no solo es el metal con menor tamaño de los tres adátomos estudiados, sino que presenta una menor diferencia de electronegatividad respecto de la superficie de Pt.. Esto supone que sea adátomo con menor densidad de corriente máxima en la oxidación de HCOOH y menor actividad³².

Como conclusión también debe establecerse no solo el diferente comportamiento de los adátomos en la estructura (110) sino la diferente reactividad que presenta para la oxidación del ácido fórmico frente a los demás planos base. La reactividad máxima en este plano base se alcanza en este caso para altos recubrimientos. En el caso del Pt(111) a recubrimientos bajos de adátomo se obstaculiza la formación de CO mediante el efecto de tercer cuerpo bloqueando la ruta a través del CO en los defectos. En la vía del intermedio activo se aumenta la actividad mediante efectos electrónicos. En el caso de Pt(111)/Sb se forma una aleación que perturba el ordenamiento de la superficie. Este podría ser el origen de la reactividad de las nanopartículas^{17, 30}. Para el Pt(100) la formación de CO disminuye al incrementar el recubrimiento de metal adsorbido sobre la superficie. Este comportamiento también refleja un efecto de tercer cuerpo. La actividad del electrodo modificado iguala o incluso disminuye respecto de la del electrodo sin modificación superficial²⁶.

3.6. Bibliografía

1. Climent, V. Nueva Aproximación Al Estudio De Los Potenciales De Carga Cero De Electrodos Monocristalinos Del Grupo Del Platino: Aplicación Al Estudio De La Adsorción Iónica Y Molecular. Universidad de Alicante, 1999.
2. López-Cudero, A. Estudio De La Electrooxidación De Co En Electrodos De Pt (Poly) Y Pt (Hkl): El Origen Del Pre-Pico. Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2005.
3. Armand, D.; Clavilier, J., Electrochemical Behaviour of the (110) Orientation of a Platinum Surface in Acid Medium: The Role of Anions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1989**, *263*, 109-126.
4. Climent, V.; Feliu, J. M., Thirty Years of Platinum Single Crystal Electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1297-1315.
5. Lucas, C. A.; Markovic, N. M.; Ball, M.; Stamenkovic, V.; Climent, V.; Ross, P. N., Surface Structure and Relaxation During the Oxidation of Carbon Monoxide on Pt-Pd Bimetallic Surfaces. *Surf. Sci.* **2001**, *479*, 241-246.
6. Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N., Surface Electrochemistry of Co on Pt(110)-(1x2) and Pt(110)-(1x1) Surfaces. *Surf. Sci.* **1997**, *384*, L805-L814.
7. Kibler, L. A.; Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D. M., In-Situ Stm Characterisation of the Surface Morphology of Platinum Single Crystal Electrodes as a Function of Their Preparation. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *484*, 73-82.
8. Smith, S. P. E.; Abruna, H. D., Structural Effects on the Oxidation of Hcooh by Bismuth Modified Pt(111) Electrodes with (110) Monatomic Steps. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 43-49.
9. Attard, G. A.; Hunter, K.; Wright, E.; Sharman, J.; Martínez-Hincapié, R.; Feliu, J. M., The Voltammetry of Surfaces Vicinal to Pt{110}: Structural Complexity Simplified by Co Cooling. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *793*, 137-146.
10. Clavilier, J.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., An Irreversible Structure Sensitive Adsorption Step in Bismuth Underpotential Deposition at Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *243*, 419-433.
11. López-Cudero, A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullon, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Formic Acid Electrooxidation on Bi-Modified Pt(110) Single Crystal Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *637*, 63-71.
12. Feliu, J. M.; Fernández-Vega, A.; Aldaz, A.; Clavilier, J., New Observations of a Structure Sensitive Electrochemical-Behavior of Irreversibly Adsorbed Arsenic and Antimony from

- Acidic Solutions on Pt(111) and Pt(100) Orientations. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *256*, 149-163.
13. Dollard, L.; Evans, R. W.; Attard, G. A., Two-Dimensional Bismuth-Arsenic Alloys Supported on Platinum(111): An Electrochemical Study. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *345*, 205-21.
14. Zhou, W. P.; Kibler, L. A.; Kolb, D. M., Xps Study of Irreversibly Adsorbed Arsenic on a Pt(111) Electrode. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 5007-5012.
15. Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Heterogeneous Electrocatalysis on Well-Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms: Part Iv. Formic Acid Oxidation on the Pt(111)-as System. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *305*, 229-240.
16. Chang, S. C.; Leung, L. W. H.; Weaver, M. J., Metal Crystallinity Effects in Electrocatalysis as Probed by Real-Time Ftir Spectroscopy: Electrooxidation of Formic Acid, Methanol, and Ethanol on Ordered Low-Index Platinum Surfaces. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6013-6021.
17. Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Electrocatalysis of Formic Acid and Co Oxidation on Antimony-Modified Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1403-1414.
18. Clavilier, J.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Heterogeneous Electrocatalysis on Well-Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms. 3. Formic-Acid Oxidation on the Pt(100)-Bi System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *261*, 113-125.
19. Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Clavilier, J., Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversible Adsorbed Adatoms. 2. Formic Acid Oxidation on the Pt(100)-Sb System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 101-113.
20. Herrero, E.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Poison Formation Reaction from Formic Acid on Pt(100) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Bismuth and Antimony *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *368*, 101-108.
21. Yang, Y. Y.; Zhou, Z. Y.; Sun, S. G., In Situ Ftirs Studies of Kinetics of Hcooh Oxidation on Pt(110) Electrode Modified with Antimony Adatoms. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *500*, 233-240.
22. Maciá, M. D.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Formic Acid Oxidation on Bi-Pt(111) Electrode in Perchloric Acid Media. A Kinetic Study. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554*, 25-34.
23. Clavilier, J.; Fernández-Vega, A.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Heterogeneous Electrocatalysis on Well Defined Platinum Surfaces Modified by Controlled Amounts of Irreversibly Adsorbed Adatoms. 1. Formic-Acid Oxidation on the Pt (111) - Bi System. *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *258*, 89-100.
-

24. Feliu, J. M.; Fernandez-Vega, A.; Aldaz, A.; Clavilier, J., New Observations of a Structure Sensitive Electrochemical Behavior of Irreversibly Adsorbed Arsenic and Antimony from Acidic Solutions on Pt(111) and Pt(100) Orientations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *256*, 149-163.
25. Blais, S.; Jerkiewicz, G.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Temperature-Dependent of the Electro-Oxidation of the Irreversibly Chemisorbed as on Pt(111). *Langmuir* **2001**, *17*, 3030-3038.
26. Leiva, E.; Iwasita, T.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Effect of Adatoms in the Electrocatalysis of Hcooh Oxidation. A Theoretical Model. *Langmuir* **1997**, *13*, 6287-6293.
27. Motoo, S.; Watanabe, M., Electrocatalysis by Ad-Atoms: Part VII. Enhancement of Co Oxidation on Platinum by as Ad-Atoms. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 261-268.
28. Herrero, E.; Rodes, A.; Perez, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A., Co Adsorption and Oxidation on Pt(111) Electrodes Modified by Irreversibly Adsorbed Arsenic in Sulphuric Acid Medium. Comparison with Bismuth-Modified Electrodes *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *393*, 87-96.
29. López-Cudero, A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Formic Acid Electrooxidation on Bi-Modified Polyoriented and Preferential (111) Pt Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 416-424.
30. Vidal-Iglesias, F. J.; López-Cudero, A.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J. M., Towards More Active and Stable Electrocatalysts for Formic Acid Electrooxidation: Antimony-Decorated Octahedral Platinum Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2013**, *52*, 964-967.
31. Rudnev, A. V.; Wandlowski, T., An Influence of Pretreatment Conditions on Surface Structure and Reactivity of Pt(100) Towards Co Oxidation Reaction. *Russ. J. Electrochem.* **2012**, *48*, 259-270.
32. Ferre-Vilaplana, A.; Perales-Rondon, J. V.; Feliu, J. M.; Herrero, E., Understanding the Effect of the Adatoms in the Formic Acid Oxidation Mechanism on Pt(111) Electrodes. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 645-654.

Capítulo IV

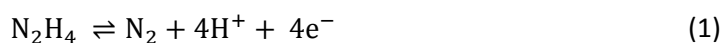
**El papel de la adsorción en la catálisis de
hidracina en electrodos monocristalinos de
platino**

Capítulo 4. El papel de la adsorción en la catálisis de hidracina en electrodos monocristalinos de platino

En este capítulo se ha analizado la oxidación de hidracina empleando electrodos monocristalinos de platino en medio ácido con diferentes electrolitos soporte. La electrocatálisis de la hidracina es una reacción de esfera interna¹ y por tanto su reactividad depende de la interacción entre la especie electroactiva y la superficie. Necesariamente el ordenamiento superficial de los electrodos monocristalinos, la composición de la disolución, la fuerza de adsorción de la especie electroactiva, así como la geometría de la molécula cuando interacciona con la superficie serán parámetros para considerar en el estudio de este proceso. Pero además será necesario el análisis de otro parámetro ya que, tal y como se concluyó en el caso del ácido fórmico², al ser reacciones dependientes de la adsorción superficial, la presencia de aniones adsorbidos pueden limitar o incluso impedir la interacción de la especie electroactiva con la superficie, modificando su reactividad. Para estudiar este factor se han realizado experimentos a diferentes concentraciones de especie electroactiva y de aniones que permitirán analizar la relación entre la adsorción de las moléculas de reactivo y de aniones con su reactividad. Para completar este estudio se ha analizado el efecto del pH y se ha calculado el valor del p_{ztc} (potencial de carga cero total).

4.1. Análisis voltamétrico del comportamiento de la hidracina sobre electrodos monocristalinos de platino

En la Figura 4-1 se observa el perfil voltamétrico del Pt(111) y Pt(100) en una disolución ácida de hidracina. Existen dos zonas características, la primera se encuentra a bajos potenciales, aproximadamente por debajo de 0.3 V y se relaciona con procesos de adsorción de la molécula electroactiva que bloquean sitios en superficie. En ausencia de hidracina es la región donde se produce adsorción/desorción de hidrógeno, pero cuando ésta se encuentra presente el perfil característico se ve modificado. Por tanto, la adsorción de hidracina interfiere con la adsorción de hidrógeno. Si se incrementa el potencial a partir aproximadamente de $E=0.3$ V se alcanza la segunda región en la que se aprecia una zona de oxidación de acuerdo con la ecuación (1), que se encuentra controlada por el transporte de materia y donde se alcanza una corriente límite rápidamente.



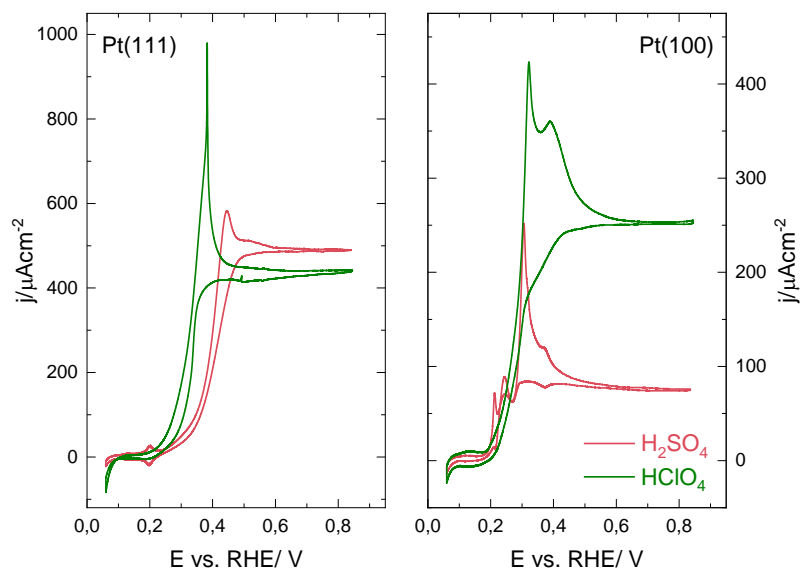


Figura 4-1. Perfil voltamétrico de Pt(111) y Pt(100) en NH_2NH_2 10^{-3} M a 10 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M (rojo) y HClO_4 0.1 M (verde)

En la Figura 4-2 se puede observar el voltagrama en la región de bajos potenciales (0-0.5 V) para Pt(111) y Pt(100) con N_2H_4 . Comparando ambos medios se aprecia que en el caso del HClO_4 se alcanzan las mayores densidades de corriente tanto para el Pt(111) como para el Pt(100). En el ácido perclórico los aniones no se adsorben específicamente por lo que el proceso no está condicionado por la adsorción superficial del anión que compita con la adsorción de la hidracina, como ocurre en el ácido sulfúrico.

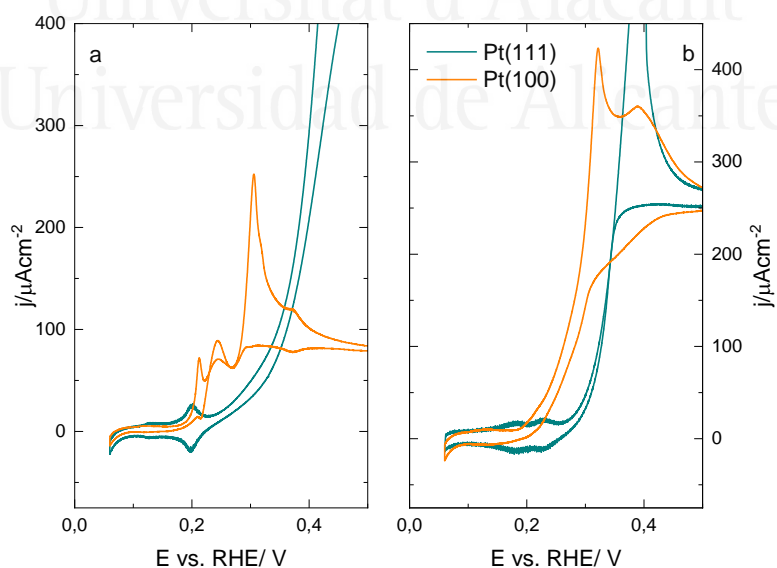


Figura 4-2. Perfil voltamétrico en zona de bajos potenciales de Pt(111) y Pt(100) en NH_2NH_2 10^{-3} M a 10 mVs^{-1} en a) H_2SO_4 0.5 M y b) HClO_4 0.1 M

En el perfil voltamétrico realizado en H_2SO_4 (Figura 4-2) aparece un pico reversible aproximadamente a 0.2 V tanto en Pt(111) como en Pt(100). Este pico solo se aprecia en presencia de hidracina en disolución por lo que se relaciona con la adsorción superficial de esta molécula en forma de catión hidracinio (N_2H_5^+)³, que es la especie mayoritaria en disoluciones ácidas. Para poder determinar el rango de potenciales a los que se encuentra adsorbida, se realizaron estudios de desplazamiento de carga con CO a 0.1 V en presencia y ausencia de hidracina. Mediante la comparación de las cargas obtenidas en ambos casos se concluyó que la adsorción de hidrógeno a 0.1 V no se veía afectada por el proceso de adsorción en medio ácido y que por tanto el nuevo pico está relacionado con la adsorción competitiva entre el hidrógeno y el catión hidracinio. En este proceso el recubrimiento de especie adsorbida aumenta con el potencial hasta alcanzar un valor máximo, tal y como ocurría con especies aniónicas⁴⁻⁵. Por lo tanto, mientras que la adsorción de hidrógeno se lleva a cabo a través de un proceso reductivo, en el caso de la hidracina, el proceso se produce a través de una adsorción oxidativa a través de la reacción (2)^{3,6}:



Este proceso oxidativo es el mismo que en otros aniones presentes en el medio que también se adsorben, como los sulfatos del electrolito en el caso del sulfúrico. Si además se añaden otras especies aniónicas que también puedan adsorberse sobre la superficie se producirá un proceso competitivo entre ellas pudiendo llegar incluso a inhibir la adsorción de hidracina. En este caso se añadió NaCl sobre el electrolito soporte para estudiar el efecto del cloruro. Este anión se adsorbe más fuertemente que el anión sulfato sobre la superficie de platino.

Al estudiar el proceso de oxidación de la especie electroactiva (Figura 4-3) se observa que el potencial al que comienza la reacción varía dependiendo de la presencia o ausencia de cloruro. Si se toma como referencia para determinar el inicio efectivo de la reacción alcanzar una corriente de $100 \mu\text{Acm}^{-2}$, este potencial de inicio se desplaza con la presencia de especies adsorbidas en superficie. Para el caso del Pt(111) los valores son 0.31 V (HClO_4), 0.37 V (H_2SO_4) y 0.43 V (HClO_4 con NaCl) y están de acuerdo con el orden de fuerza de adsorción del anión en superficie. Por tanto, la adición de NaCl incrementa el sobrepotencial para la oxidación. Cambios parecidos en el potencial de inicio de la reacción se observan para el electrodo de Pt(100).

Al observar en la Figura 4-3a y b los perfiles voltamétricos en presencia y ausencia de anión cloruro también es posible destacar que los picos asociados a la adsorción de hidracina se ven modificados por la adición de esta especie. Así el pico a 0.21 V para el electrodo Pt(100),

modifica su forma pero, a pesar de la presencia de cloruro, no se suprime. En el caso del electrodo Pt(111) aunque podría esperarse un pico por encima de 0.3 V asociado a la adsorción de cloruros, tal y como se había observado en la literatura sobre esta superficie en ausencia de hidracina⁷⁻⁹, al añadir ésta en el medio aparece un pico reversible y bien definido a potenciales inferiores al de la adsorción de $N_2H_5^+$ en ausencia de cloruros. Para analizar estas modificaciones en los perfiles de adsorción y determinar la naturaleza de las especies adsorbidas será necesario realizar experimentos con concentración variable de cloruro y de hidracina.

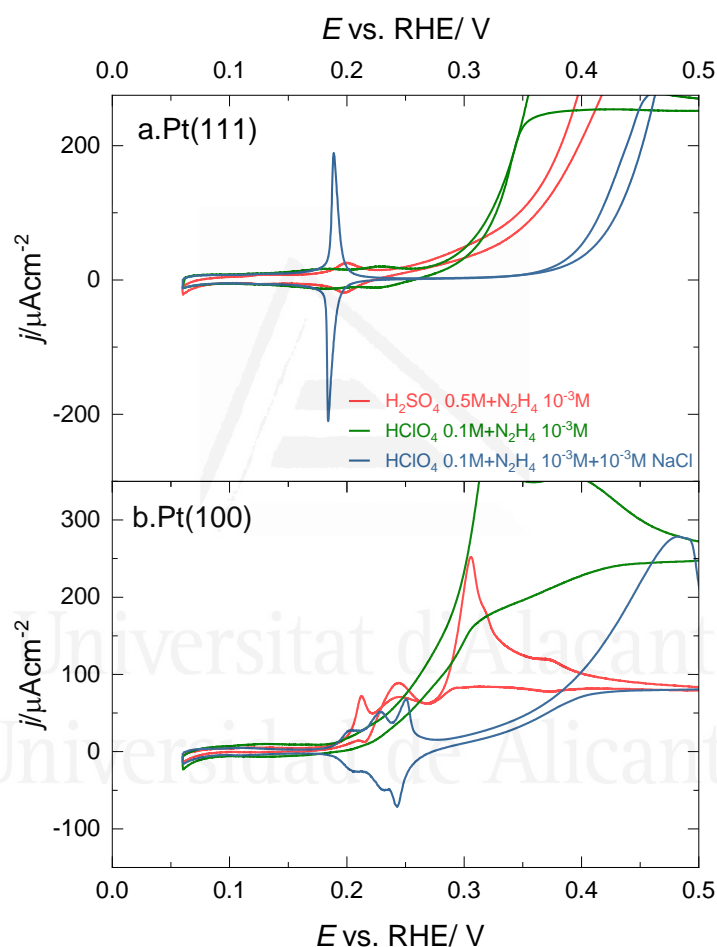


Figura 4-3. Perfil voltamétrico en zona de bajos potenciales en H_2SO_4 0.5 M, $HClO_4$ 0.1 M+ NH_2NH_2 10^{-3} M y $HClO_4$ 0.1 M+ NH_2NH_2 10^{-3} M+ 10^{-3} M NaCl de los electrodos a) Pt(111) y b) Pt(100) 10 mV s^{-1}

4.2. Análisis del efecto de la concentración de hidracina

Para estudiar los procesos de adsorción de la hidracina en presencia de cloruros se registraron perfiles voltamétricos de los electrodos de platino en ácido perclórico y NaCl con

concentraciones variables de hidracina. En la Figura 4-4 se pueden observar los voltagramas de los electrodos Pt(111) y Pt(100). En el electrodo Pt(100) (Figura 4-4b) en el perfil voltamétrico de HClO_4 con NaCl aparecen picos reversibles a 0.27 V correspondientes a la adsorción de cloruros. Su adsorción es tan fuerte que desplaza la adsorción de hidrógeno a potenciales bajos. Al ir incrementando la concentración de NH_2NH_2 no solo se produce un desplazamiento del potencial hacia valores más bajos, sino que a altas concentraciones también se observa que el pico se separa en 2 contribuciones. Esta división comienza a aparecer con concentraciones de 10^{-3} M de NH_2NH_2 siendo el pico a más bajos potenciales predominante para concentraciones de 10^{-2} M.

En el caso del Pt(111) sin hidracina en el medio no existen señales significativas. Al aumentar la concentración de la especie electroactiva aparece un pico poco reversible a 0.22 V. Conforme la concentración continúa aumentando éste se hace más reversible y afilado incrementando el valor de densidad de corriente máxima. Además, el potencial se desplaza a valores menos positivos. También se puede observar como el valor del potencial al que comienza la oxidación de hidracina disminuye conforme se incrementa la concentración de especie electroactiva en el medio.

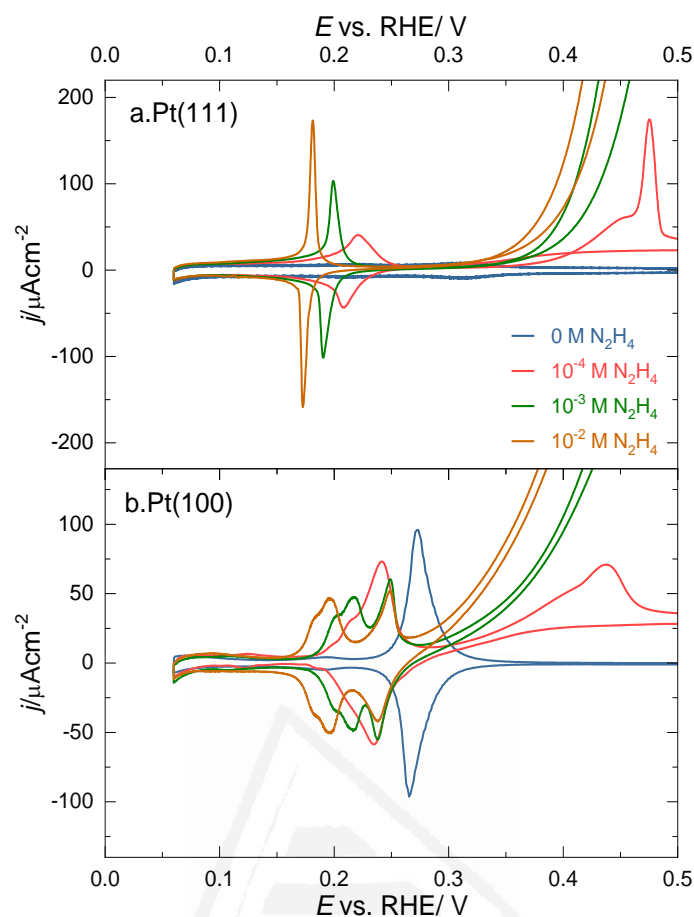


Figura 4-4. Perfil voltamétrico en HClO_4 0.1 M + NaCl 10^{-3} M a 10mVs^{-1} con concentraciones variables de NH_2NH_2 de a) Pt(111) y b) Pt(100)

Por tanto, en la zona de bajos potenciales en ambos electrodos aparecen nuevos picos de adsorción al incrementar la concentración de hidracina. Conforme se aumenta existe un desplazamiento hacia potenciales menos positivos, de 0.27 V a 0.19 V en el Pt(100) y de 0.22 V a 0.18 V para el electrodo de Pt(111).

4.3. Efecto de la concentración de cloruro

Para completar las observaciones del apartado anterior, se adicionan diferentes concentraciones de NaCl a la disolución HClO_4 con NH_2NH_2 .

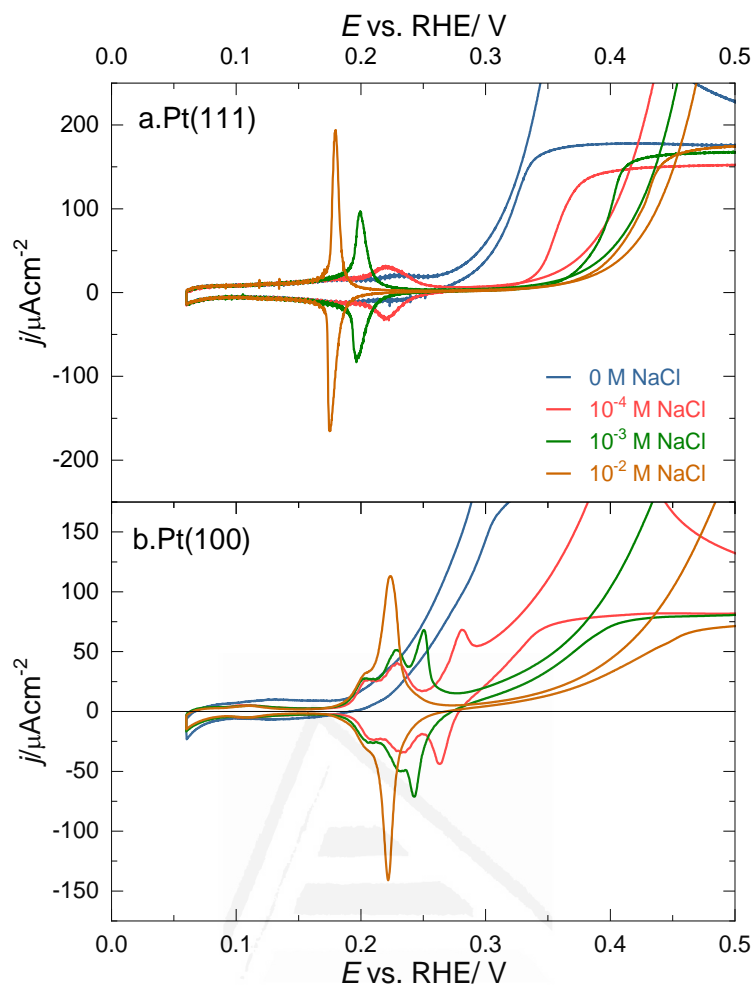


Figura 4-5. Perfil voltamétrico de los electrodos Pt(111) y Pt(100) en HClO_4 0.1 M con NH_2NH_2 10^{-3} M a 10 mV s^{-1} con concentraciones crecientes de NaCl

Los perfiles voltamétricos de los electrodos de Pt(100) y Pt(111) con electrolito soporte (HClO_4) e hidracina no presentan señales significativas a bajos potenciales (Figura 4-5). Al añadir concentraciones bajas de NaCl, en el voltagrama del electrodo Pt(100) se observa la aparición de dos picos a menores potenciales (0.23 y 0.20 V). Conforme se continúa incrementando la concentración de NaCl la morfología también varía. Las señales van incrementando su carga hasta que, a los mayores valores de concentración de la sal, el pico que se encuentra a potencial más bajo se convierte en la señal predominante. Además, el potencial de estas señales se desplaza a valores menos positivos (0.22 y 0.20V).

En el caso del Pt(111). Conforme la concentración de NaCl se va incrementando el nuevo pico que aparece al adicionarlo se desplaza hacia potenciales menos positivos. Inicialmente se encuentra aproximadamente a 0.23 V llegando a desplazarse hasta 0.18 V para la mayor concentración de NaCl. Además, la carga correspondiente a estos picos aumenta y el pico se

hace más reversible y agudo. También se observa como el valor del potencial al que comienza la oxidación de hidracina se desplaza a valores más positivos conforme se aumenta la cantidad de cloruros en el medio.

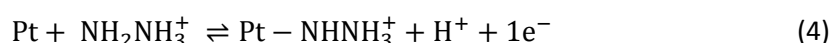
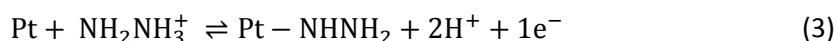
Por tanto, en ambos electrodos se está produciendo un proceso de adsorción competitiva. Los picos iniciales de hidracina se desplazan por la adsorción de cloruros. Además, estas dos especies reemplazan a su vez el hidrógeno adsorbido sobre la superficie electródica.

4.4. Discusión de resultados

Se ha analizado el comportamiento del proceso de adsorción observando que los cambios en los picos son semejantes cuando se adiciona tanto hidracina como cloruros en el medio. En ambos casos, al aumentar la concentración de hidracina o cloruros, los picos asociados a los procesos de adsorción se desplazan a potenciales más negativos. Este comportamiento observado en la adsorción es distinto al de la oxidación de la especie electroactiva. Con la adición de cloruros el inicio de la reacción se desplaza a potenciales más positivos mientras que a concentraciones crecientes de hidracina disminuye el potencial. Una vez estudiados estos dos procesos el siguiente paso necesario será determinar el origen de los picos que aparecen a bajos potenciales.

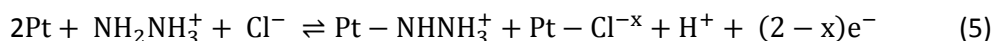
a) En ausencia de cloruro

Al aumentar el potencial, se produce un aumento del recubrimiento de la especie por lo que se puede considerar que se trata de una adsorción oxidativa. En este caso la especie se adsorbe y transfiere un electrón a la superficie que entra en el circuito tal y como se produce en el proceso de adsorción de aniones. Además, al tratarse de un proceso competitivo, al mismo tiempo que se produce la adsorción oxidativa de hidracina también se producirá el proceso de desorción oxidativa de hidrógeno. El electrón transferido en el proceso puede proceder o bien de la adsorción de hidracinio para dar una especie neutra (3) o bien que la reacción se produzca a través de (4), donde el nitrógeno no enlazado al platino continúa en su forma ácida en esta disolución:



b) En presencia de cloruro

Como se ha indicado el proceso de adsorción es competitivo, pero, además, se producirá la co-adsorción entre las especies derivadas de la hidracina y los aniones cloruro, ya que el pico asociado a su adsorción se desplaza a potenciales más negativos si se incrementa las concentraciones de cualquiera de estas dos especies. La hidracina presenta diferentes estructuras derivadas. Si la adsorción se produce como una especie neutra no habrá interacción específica con los aniones cloruro. Pero si la especie se encuentra cargada, como es el caso del catión -NHNH_3^+ la reacción sería (5)



Entre el catión y el anión existirá una interacción coulombica que favorece la adsorción del cloruro. Por tanto, el proceso de adsorción podría estar dirigido por la presencia del catión hidracinio adsorbido que a su vez favorecería la adsorción del anión. La ecuación (5) indica que los aniones cloruro retienen parte de su carga y que en presencia de hidracina la valencia de electroadsorción podría ser menor (en valor absoluto) a -1. En el caso de ausencia de hidracina la valencia es próxima a -1 ($|I_{\text{Cl}^-}| = -1 \pm 0.1$)⁷.

Mediante el cálculo del valor de la carga total será posible verificar esta hipótesis. En la Figura 4-6 se observa las curvas de carga utilizando como electrolito soporte HClO_4 con NaCl y concentración variable de hidracina.

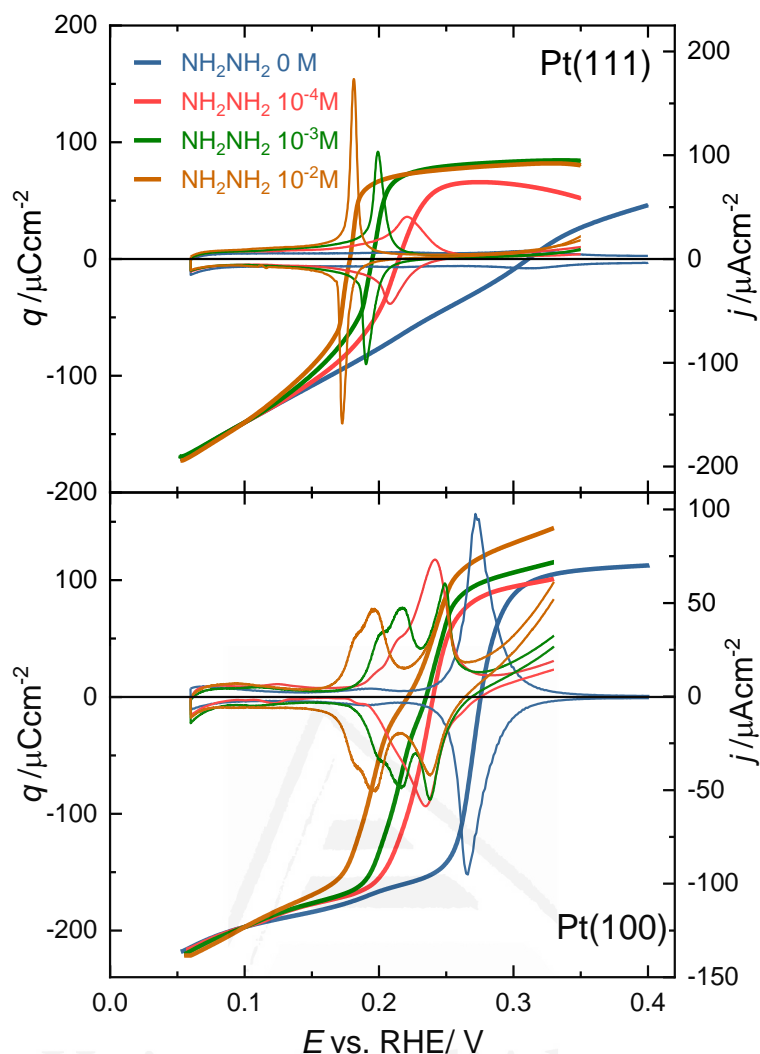


Figura 4-6. Curvas de carga y perfiles voltamétricos de Pt(111) y Pt(100) en HClO_4 0.1 M y NaCl 10^{-3} M a 10 mVs^{-1} conteniendo diferentes concentraciones de NH_2NH_2

El cálculo de la carga se realiza mediante el promedio del barrido positivo y negativo de la integral las curvas voltamétricas. Para realizar los ajustes de carga, se emplea la carga a 0.1 V en ácido perclórico como constante de integración (2.4.4) asumiendo que la medida sea equivalente a la obtenida con hidracina. La carga empleada como constante para el $\text{Pt}(111)^3$ es $-140 \mu\text{Ccm}^{-2}$ y de $-197 \mu\text{Ccm}^{-2}$ para $\text{Pt}(100)^{10}$. Los valores obtenidos de $pztc$ se observan en la Tabla 4-1 para concentraciones variables de hidracina y en la Tabla 4-2 para diferentes concentraciones de NaCl con los electrodos $\text{Pt}(111)$ y $\text{Pt}(100)$.

Tabla 4-1. Potenciales de carga cero total (pztc), potencial de pico en el barrido positivo (+) y negativo (-) medidos de los perfiles voltamétricos en HClO₄ 0.1 M con NaCl 10⁻³ M con electrodos Pt(111) y Pt(100) y variando la concentración de NH₂NH₂.

		NH ₂ NH ₂				
		0 M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	
Pt(111)	pztc/V	0.311	0.215	0.195	0.178	
	E _{pico} /V	+	0.315	0.221	0.199	0.181
		-	0.315	0.2085	0.190	0.172
Pt(100)	pztc/V	0.276	0.240	0.235	0.221	
	E _{pico} /V	+	0.272	0.242	0.217	0.249
		-	0.266	0.235	0.217	0.237

Tabla 4-2. Potenciales de carga cero total (pztc), potencial de pico en el barrido positivo (+) y negativo (-) medidos de los perfiles voltamétricos en HClO₄ 0.1 M con NH₂NH₂ 10⁻³ M con electrodos Pt(111) y Pt(100) y variando la concentración de NaCl.

		NaCl				
		0 M	10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M	
Pt(111)	pztc/V	0.226	0.216	0.198	0.179	
	E _{pico} /V	+	0.232	0.221	0.200	0.180
		-	0.232	0.221	0.197	0.175
Pt(100)	pztc/V	0.276	0.259	0.241	0.221	
	E _{pico} /V	+	0.272	0.224	0.228	0.251
		-	0.266	0.222	0.231	0.243

A potenciales más negativos que el pztc, el proceso que tiene lugar principalmente en la superficie sería un proceso de adsorción reductiva que en este caso resulta ser la del protón para dar hidrógeno atómico adsorbido. Al aumentar el potencial hacia valores más positivos, el hidrógeno se desorbe y se produce la reacción de oxidación de la hidracina (1) que tiene un primer paso de adsorción del catión hidracinio descrito por las ecuaciones (3) o (4). La adsorción de los cationes en condiciones normales se produce a valores negativos. Sin embargo, los cationes hidracinio se adsorben en potenciales positivos respecto al pztc independientemente de la presencia de cloruros en el medio. Este hecho puede deberse a dos factores fundamentalmente: la interacción química entre la superficie y los cationes hidracinio y la naturaleza oxidativa del proceso que está favorecido por el incremento del potencial del electrodo. La presencia de otra especie co-adsorbida como es el cloruro con el catión hidracinio explica el aumento del sobrepotencial del proceso de oxidación cuando el cloruro está presente.

En el caso del Pt(111) el pztc presenta un valor muy similar al del potencial del pico correspondiente al proceso de adsorción. Esto indica que esta señal es debida a la sustitución del hidrógeno adsorbido presente a potenciales cercanos a cero por aniones cloruro co-adsorbidos con las diferentes especies de hidracina presentes en la superficie. Para el Pt(100) la situación es más compleja debido a que el pico inicial se divide en 2 contribuciones. Aun así es posible observar como el pztc se sitúa entre las dos señales, por tanto, indicaría que al igual que en el Pt(111), los picos son debidos a la adsorción competitiva entre hidrógeno y las especies co-adsorbidas en el proceso de cloruro e hidracina. Para confirmar los planteamientos propuestos se llevaron a cabo experimentos con diferentes pH (Figura 4-7).

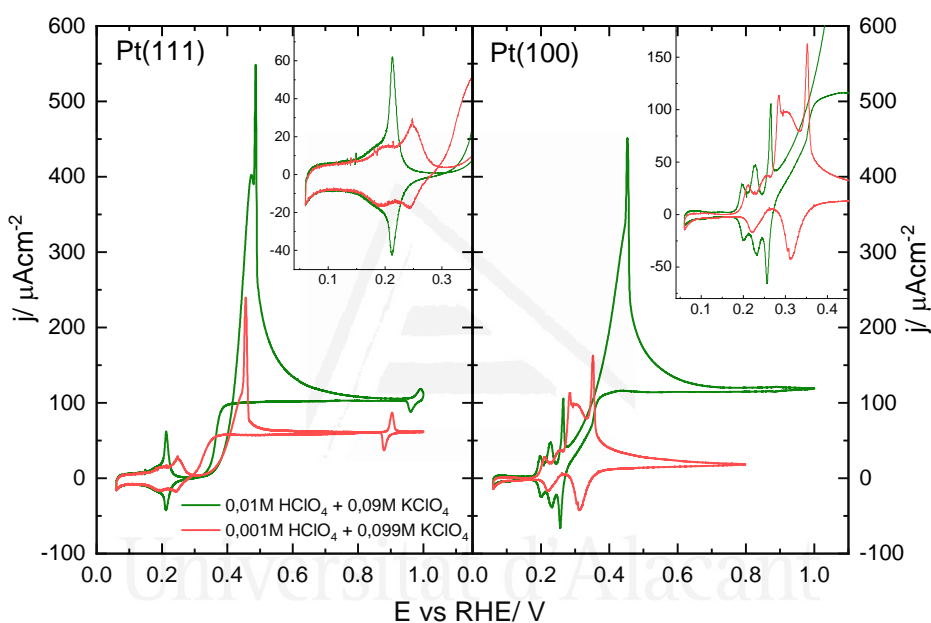


Figura 4-7. Perfil voltamétrico de los electrodos Pt(111) y Pt(100) en $(0.1-x)$ M HClO_4 + x M KClO_4 con 10^{-3} M de NH_2NH_2 y 10^{-3} M NaCl a 10 mVs^{-1}

En esta figura se puede observar como el perfil voltamétrico varía con el pH. En el caso del Pt(100) se produce un cambio significativo en el perfil mientras que en el electrodo Pt(111) se produce un desplazamiento del pico. Comparando su comportamiento con el del HClO_4 se obtiene la Figura 4-8.

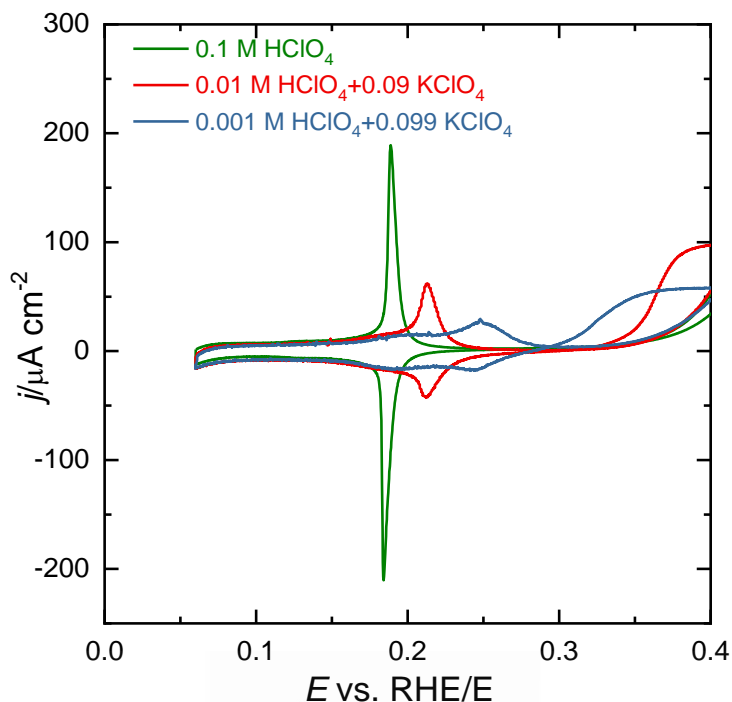


Figura 4-8. Perfil voltamétrico de Pt(111) en disoluciones de $(0.1-x)$ M HClO_4 + x M KClO_4 con 10^{-3} M de NH_2NH_2 y 10^{-3} M NaCl a 10mVs^{-1}

Asumiendo el supuesto anterior de que la valencia de electroadsorción del cloruro es -1, tal y como indica la ecuación (5), de esperaríamos un desplazamiento de 30 mV en el potencial hacia valores más positivos por unidad de pH en la escala RHE. Observando la Figura 4-8 los picos tienen un valor de 0.188 V, 0.213 y 0.249 V para 0.1 M HClO_4 , 0.01 M HClO_4 con 0.09 M KClO_4 y 0.001 M HClO_4 con 0.099 M KClO_4 respectivamente, haciéndose más positivos conforme disminuye la concentración de ácido perclórico. En este caso el desplazamiento entre la que contracción más alta y más baja de HClO_4 es de 60 mV hacia valores más positivos siendo este cambio el correspondiente a una variación en pH de 2 unidades⁸, como se esperaba de acuerdo con la estequiometría propuesta.

Al aumentar la concentración de KClO_4 los picos se ensanchan. Esto podría deberse a que conforme el pH se incrementa hay menor competencia entre el hidrógeno y las especies coadsorbidas de cloruro e hidracina en sus diferentes formas. Al disminuir el pH, se produce competitividad entre ambos procesos que se superponen dando lugar a un pico muy agudo. Dado que con el pH el proceso de adsorción del par $\text{Cl}^-/\text{NHNH}_3^+$ se desplaza potenciales mayores mientras que la adsorción de H permanece en el mismo valor de potencial en la escala RHE, la superposición de ambos procesos es menor y el pico es menos agudo.

Con relación al efecto de la adsorción de las especies de hidracina con su oxidación, es de esperar que la forma electroactiva que conduce a la formación de N_2 sea la que produce una unión con la superficie a través de ambos átomos de nitrógeno mediante de la ecuación (1). La presencia de cloruro adsorbido dificulta el enlace por ambos átomos con la superficie incrementando por tanto la energía de activación necesaria para llevar a cabo la reacción. En este caso, para superar el incremento de la barrera será necesario que se produzcan mayores sobrepotenciales y la oxidación se ve retrasada.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

4.5. Conclusiones

Para que se produzca la electrocatálisis de la oxidación de la hidracina los productos deben estar interaccionando fuertemente con la superficie y por tanto debe producirse adsorción sobre el electrodo de los reactivos, especies intermedias o productos. Para evolucionar hacia el producto final deseado, además de adsorberse en superficie esta adsorción debe tener la configuración adecuada para minimizar la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. El catión hidracinio (N_2H_5^+) es la especie adsorbida en medio ácido y se adsorben sobre el platino mediante un proceso de adsorción oxidativa.

La presencia de aniones adsorbidos en la superficie puede modificar el proceso de adsorción, así como su geometría. Por este motivo, las densidades de corriente en la oxidación de la hidracina son mayores para los electrodos Pt(111) y Pt(100) en el caso de ácido perclórico frente al ácido sulfúrico.

Existe una co-adsorción entre el cloruro adsorbido y las especies derivadas de la hidracina formando un par iónico ($\text{Cl}^-/\text{NHNH}_3^+$) pero no se observa un incremento en la catálisis al co-adsorberse las especies relacionadas de la hidracina con cloruro. La adsorción de cloruro co-adsorbido evita la adsorción en la geometría adecuada de la hidracina para producir el producto final (N_2), y lleva a un aumento del sobrepotencial.

4.6. Bibliografía

1. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2001.
2. Perales-Rondon, J. V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Effects of the Anion Adsorption and Ph on the Formic Acid Oxidation Reaction on Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **2014**, *140*, 511-517.
3. Alvarez-Ruiz, B.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M., Role of the Metal and Surface Structure in the Electro-Oxidation of Hydrazine in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, D35-D45.
4. Boronat-Gonzalez, A.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Fundamental Aspects of Hcooh Oxidation at Platinum Single Crystal Surfaces with Basal Orientations and Modified by Irreversibly Adsorbed Adatoms. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2014**, *18*, 1181-1193.
5. Leiva, E.; Iwasita, T.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Effect of Adatoms in the Electrocatalysis of Hcooh Oxidation. A Theoretical Model. *Langmuir* **1997**, *13*, 6287-6293.
6. Rosca, V.; Koper, M. T. M., Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine on Platinum Electrodes in Alkaline Solutions. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5199-5205.
7. García-Aráez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Thermodynamic Studies of Chloride Adsorption at the Pt(111) Electrode Surface from 0.1 M Hclo₄ Solution. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 33-41.
8. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Determination of the Gibbs Excess of H Adsorbed at a Pt(111) Electrode Surface in the Presence of Co-Adsorbed Chloride. *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *582*, 76-84.
9. Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J., Thermodynamic Approach to the Double Layer Capacity of a Pt(111) Electrode in Perchloric Acid Solutions. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3787-3793.
10. Domke, K.; Herrero, E.; Rodes, A.; Feliu, J. M., Determination of the Potentials of Zero Total Charge of Pt(100) Stepped Surfaces in the 01(-1) Zone. Effect of the Step Density and Anion Adsorption. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *552*, 115-128.

Capítulo V

**Reducción y oxidación electrocatalítica de
 H_2O_2 en electrodos monocristalinos de oro**

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 5. Reducción y oxidación electrocatalítica de H_2O_2 en electrodos monocristalinos de oro¹

En este capítulo se va a estudiar la cinética de la reducción y la oxidación de peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro. Se analizará no solo el efecto de la estructura superficial del electrodo sino también la influencia del pH en su actividad electrocatalítica. El análisis de los resultados tendrá en cuenta el efecto de la adsorción de aniones así como en el potencial de carga cero, siendo ambos parámetros sensibles a la orientación cristalográfica.

En primer lugar, se realizará una pequeña descripción de los perfiles voltamétricos de los electrodos de oro en las disoluciones de trabajo. Posteriormente se mostrarán los resultados obtenidos al adicionar peróxido de hidrógeno en disolución y se analizarán los datos obtenidos para las reacciones de oxidación y reducción de H_2O_2 que proporcionará información a nivel cinético. Finalmente se examinará la inhibición producida por los óxidos presentes en la superficie de los electrodos de oro en la oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno.

5.1. Comportamiento voltamétrico

Los electrodos monocristalinos de oro presentan un perfil característico para cada ordenamiento superficial en cada electrolito soporte. Por tanto, será necesario antes de evaluar la reducción y oxidación de peróxido de hidrógeno describir la estructura superficial a partir del perfil voltamétrico y sus modificaciones con la variación del potencial. En este apartado se describe el comportamiento en las disoluciones de trabajo en ausencia y presencia de la especie electroactiva.

5.1.1. Electrodos monocristalinos de oro en ácido perclórico y mezclas tamponadas ácido perclórico y fluoruro sódico

Este estudio se realizó utilizando como electrolito soporte disoluciones de HClO_4 y $\text{NaCl}/\text{HClO}_4$. El comportamiento en medio ácido HClO_4 0.1 M (pH=1.2) de los planos base de oro (Figura 5-1) se analizó en el apartado (2.2.3).

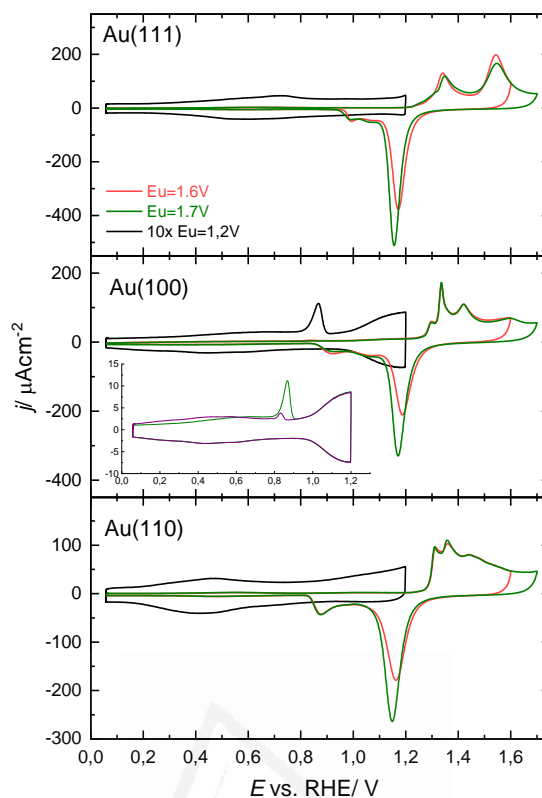


Figura 5-1. Voltagrama cíclico de los planos de base de oro en HClO_4 0.1 M a 50 mV s^{-1} con un límite de potencial 1.2 V (ampliado x10), 1.6 V y 1.7 V. El recuadro se corresponde con los primeros ciclos de Au(100) en zona de doble capa.

Se prepararon mezclas de HClO_4/NaF con fuerza iónica constante 0.1 M y concentración de HF 0.01 M. La disolución estaba tamponada a pH 4.1 permitiendo controlar cambios locales de pH en la interfase. Dado que el fluoruro es un anión pequeño y presenta mucha solvatación no forma compuestos de coordinación y no presenta adsorción específica sobre la superficie electródica. El perfil voltamétrico no varía respecto al del obtenido en disoluciones de ácido perclórico, que tampoco se adsorbe específicamente. Los únicos cambios en el perfil serán debidos a los cambios de pH del medio, independientemente de la presencia de fluoruro o perclorato. Las medidas se realizaron empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl debido a la inestabilidad del electrodo de referencia de hidrógeno en presencia de HF, que puede atacar al vidrio y variar el pH de la disolución del electrodo de referencia. Todos los valores reportados son referidos frente al electrodo RHE.

Al analizar la variación de los perfiles voltamétricos obtenidos con ambos electrolitos (Figura 5-2) es posible observar como en la zona de doble capa se produce no solo un aumento significativo de la corriente de los picos, sino también un desplazamiento de los mismos hacia valores de potencial más positivos. En esta zona la transferencia de carga para el depósito de OH entre aniones estará determinada por la adsorción de estos aniones, así como de la

descarga de las moléculas de agua de sus capas de solvatación. Por tanto, al cambiar la interacción de los aniones con la superficie puede producirse un desplazamiento de la adsorción de OH hacia potenciales más bajos o de O hacia potenciales mayores. En este caso, el aumento en la adsorción de anión no puede asociarse a un cambio de concentración, ya que es semejante en ambos electrolitos, pero sí en la fuerza de adsorción. Aunque ninguno presenta adsorción específica, las propiedades del fluoruro, que es un anión más pequeño y electronegativo e interacciona de una manera más fuerte con la superficie que el perclórico²⁻³, podrían conllevar a la modificación del perfil.

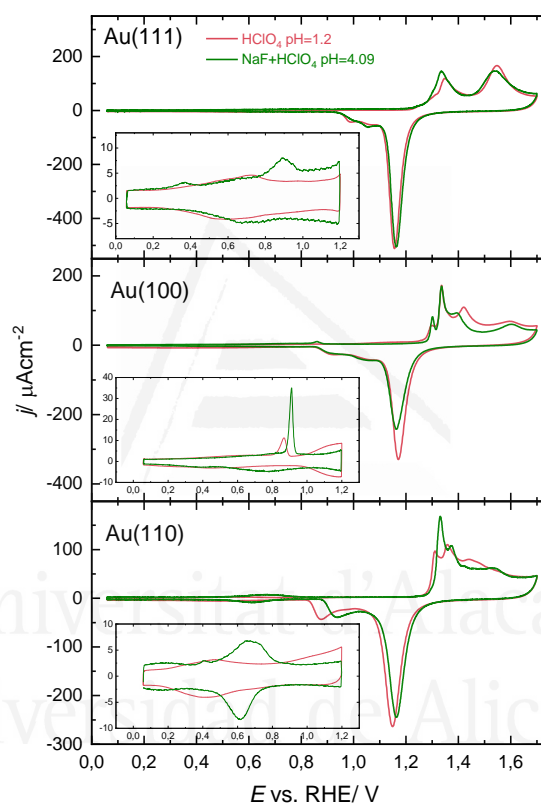


Figura 5-2. Voltagrama cíclico de los planos de base de oro en HClO_4 0.1 M y HClO_4/NaF 0.1 M a 50 mV s^{-1} . Recuadros: se corresponden con los primeros ciclos en la región de la doble capa con un límite de potencial superior (E_u) de 1.2 V.

Al aumentar el límite de potencial hasta 1.7 V se alcanza la zona de crecimiento de óxidos superficiales. El proceso de oxidación comienza a partir de 1.2 V y está condicionado por la fuerza de adsorción de los aniones y es un fenómeno dependiente del ordenamiento superficial. ($\text{Au}(111) > \text{Au}(110) > \text{Au}(100)$). En el caso del Au(111) se observa que el primer pico de oxidación no se incrementa significativamente, como ocurre en el Au(110), pero se desplaza a potenciales más positivos.

El desplazamiento del pico está producido por la interferencia⁴ en la formación de los óxidos superficiales. La elevada electronegatividad del fluoruro provoca un incremento en la fuerza del enlace entre el fluoruro y la red de moléculas de agua⁵ a través del enlace de hidrógeno. Este enlace no solo será mayor que en ácido perclórico⁶ sino que provoca una mayor orientación de estas moléculas de solvatación. Gracias a esto se posibilita otra interferencia a través de la descarga de estas moléculas de agua por otra vía de reacción a potenciales menos positivos frente a la reacción principal que es el proceso de oxidación.

5.1.2. Análisis voltamétrico del peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro

Al añadir 1 mM de H₂O₂ en ambas disoluciones se aprecian cambios significativos en los perfiles voltamétricos.

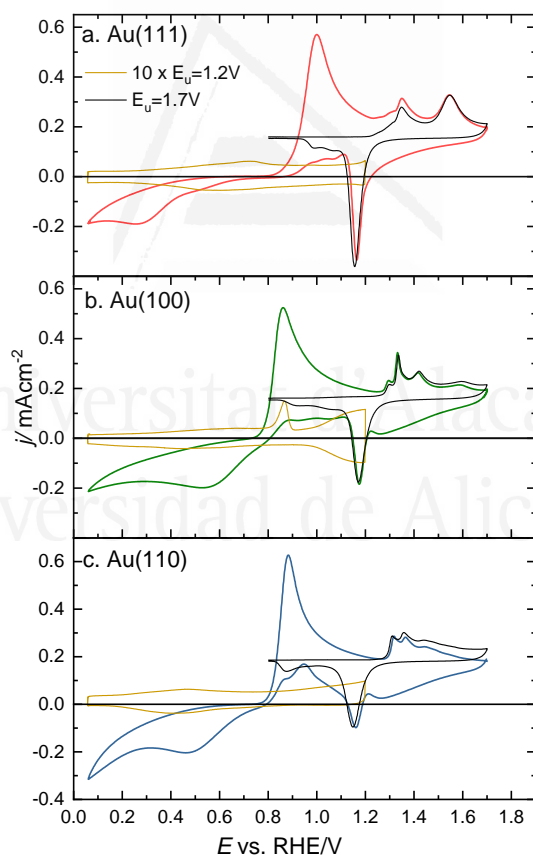


Figura 5-3. Voltametría cíclica de una disolución de HClO₄ 0.1 M y 1mM H₂O₂ a 0 rpm para Au(111), Au(100), Au(110). Se han superpuesto los blancos tanto para la zona de doble capa (x10) como para la zona de óxidos (desplazado para superponerse a la curva de actividad)

En la Figura 5-3 se observa la voltametría para la reacción de reducción y oxidación de peróxido de hidrógeno (HPROR). Se han superpuesto sobre estas las voltametrías de los blancos ajustados de ambas regiones para analizar los cambios en la superficie, principalmente su oxidación.

Tanto la reducción como la oxidación son reacciones sensibles a la estructura superficial dado que cada plano base presenta un perfil característico. Para analizar la actividad será necesario diferenciar su comportamiento en función del nivel de oxidación de la superficie y eso implica la distinción de dos zonas. La primera de ellas es la región de potenciales bajos ($E < 1.2$ V) (Figura 5-4). El barrido se inicia con el ciclo negativo, en la zona en la que la superficie se encuentra recubierta por aniones adsorbidos procedentes del electrolito cuya fuerza de adsorción es mayor para el Au(111) y menor para el Au(100), aunque también comienza la adsorción de OH en superficie.

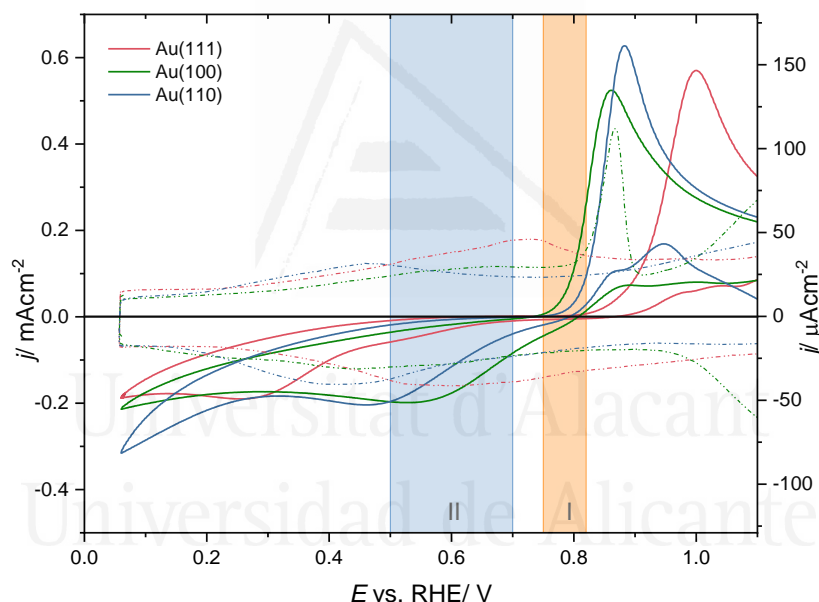
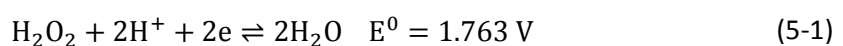


Figura 5-4. Voltametría cíclica de la oxidación y reducción de H_2O_2 1 mM para Au(111), Au(100), Au(110) en una disolución de $HClO_4$ 0.1 M a 0 rpm (—). Perfil del blanco (---) para cada plano (...)

Conforme se disminuye el potencial se alcanza la zona II (Figura 5-4) donde tienen lugar el inicio de la reacción de reducción del peróxido de hidrógeno (HPRR). No comienza con el potencial estándar (5-1) sino a altos sobrepotenciales

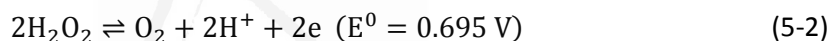


Además es dependiente del ordenamiento cristalográfico siendo el potencial de inicio de ~ 0.5 V para el electrodo Au(111), ~ 0.6 V en el Au(110) y 0.7 V en el caso del Au(100). La actividad observada a estos potenciales sigue la tendencia $Au(100) > Au(110) > Au(111)$ que es la

opuesta al orden obtenido para la fuerza de adsorción de los aniones. Este hecho indica la existencia de competencia de estas especies adsorbidas (aniones y OH) con el peróxido o algún intermedio de la reacción de reducción por los sitios en superficie siendo, por tanto, un proceso sensible a la estructura. Además, la reducción solo se produce una vez los OH adsorbidos no son estables en superficie.

Continuando el barrido negativo, en la región de bajos potenciales, se observa que la actividad de los monocristales cambia, siendo el Au(110) el más activo y el electrodo Au(111) el de menor reactividad. Esta tendencia coincide con el incremento de los valores de potencial de carga cero (pzc) de los tres electrodos Au(110) 0.27 V < Au(100) 0.46 V < Au(111) 0.58 V^{3,7-11}.

En el barrido positivo, la corriente cambia de signo, tornándose positiva, en la misma zona de potencial donde comienza la adsorción de OH procedente de la descarga de moléculas de agua de hidratación de los aniones (zona I) y depende de cada electrodo (Au(100) 0.75 V < Au(110) 0.78 V < Au(111) 0.82 V). En esta zona próxima al potencial estándar de la reacción de oxidación se produce la reacción de oxidación del peróxido de hidrógeno (HPOR).



Superado este potencial la corriente aumenta, produciéndose la oxidación del peróxido de hidrógeno, alcanzando la corriente límite de difusión rápidamente antes de que la superficie comience a oxidarse ($E > 1.2 \text{ V}$). El inicio de reacción presenta la misma tendencia para ambas reacciones y además es común con la observada en el ciclo negativo para la reducción de oxígeno¹² producida durante el HPOR a altos potenciales. Es necesario tener en cuenta que el sistema $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ es más reversible en disoluciones con H_2O_2 y que las corrientes de la ORR son mayores en disoluciones saturadas en O_2 pero sin H_2O_2 ¹³⁻¹⁴.

En la zona de altos potenciales ($E > 1.2 \text{ V}$) (Figura 5-3) se produce tanto la oxidación del H_2O_2 como de la superficie. Existen tres zonas diferenciadas en el barrido negativo (Figura 5-5). Inicialmente (región I), a potenciales próximos a $\sim 1.7 \text{ V}$ se observa una considerable disminución de la corriente de oxidación en todos los planos respecto de la corriente del blanco, siendo menor en el electrodo Au(111) y similar para los otros dos. En esta zona se produce el reordenamiento superficial. Conforme el potencial se hace menos positivo se aprecia el primer pico de oxidación (región II). La tendencia en la actividad observada es Au(111) > Au(100) > Au(110). Esta señal se corresponde con el inicio de la reducción de la superficie gracias a la adsorción de los aniones^{2,15-17} y el depósito de OH procedente del agua de la disolución^{2,15-17}. Respecto del perfil del blanco no solo aumenta ligeramente la corriente de magnitud, sino que se desplaza a potenciales más positivos. Tras el proceso de reducción comienza la región III donde la corriente aumenta, pero sin alcanzar el valor obtenido en el

ciclo positivo. El primer electrodo que concluye el ciclo de decrecimiento que comienza en la región I y crecimiento (región II) es el (110) y el último el Au(111).

En el resto de señales, no se aprecian cambios significativos en los potenciales de los procesos que tienen lugar.

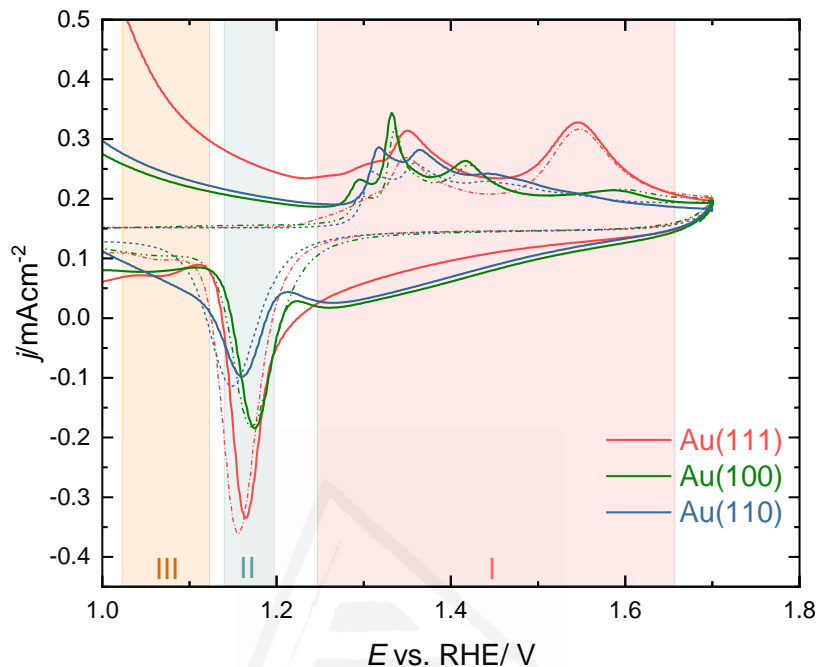
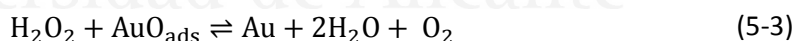
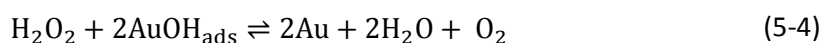


Figura 5-5. Voltametría cíclica a altos potenciales de la oxidación y reducción de H₂O₂ 1 mM para Au(111), Au(100), Au(110) en una disolución de HClO₄ 0.1 M a 0 rpm (—). Perfil del blanco desplazado para cada plano (...)

Inicialmente se consideró que los óxidos adsorbidos en superficie intervenían en la HPROR¹⁸⁻²⁰ sobre los electrodos oro (5-3) siendo una reacción de primer orden respecto al peróxido.



Esta conclusión se fundamentó en estudios anteriores donde, utilizando electrodos de Au poliorientado, observaron que la descomposición de peróxido de hidrógeno necesariamente implicaba estos óxidos²¹ ya que el H₂O₂ reducía el Au(OH)₃ fácilmente. Este proceso solo ocurre si el potencial de reducción del óxido es más noble, más positivo, que el potencial de oxidación del peróxido²¹. Esta teoría del oxígeno adsorbido como intermedio, aunque parecía encajar, no fue capaz de explicar ciertos comportamientos. El hecho de que la reacción solo tenga lugar cuando se descargan parcialmente las moléculas de agua de las capas de hidratación de los aniones, sugiere un nuevo mecanismo en el que la especie que reacciona con el peróxido sea el OH adsorbido²⁰ (5-4)



Este comportamiento se asemeja al propuesto en la reducción de peróxido sobre las superficies de platino²¹⁻²⁶. La corriente de oxidación provendría de la re-oxidación de la superficie electródica. A potenciales altos se bloquea la oxidación de H_2O_2 ya que el óxido adsorbido es más reactivo que el óxido de oro másico¹⁸⁻¹⁹.

Por tanto, ambas reacciones presentan el mismo orden de actividad para los diferentes ordenamientos superficiales $\text{Au}(100) > \text{Au}(110) > \text{Au}(111)$. Además, tendrán lugar en regiones donde sobre la superficie electródica exista adsorción de anión o de OH y se genere una competencia con los sitios en superficie. De esta forma la adsorción de aniones en la superficie de los monocristales de oro será el factor limitante de la actividad tanto para la HPRR como para la HPOR pero, en el caso de la reducción, la carga en el electrodo (pzc) será otro de los parámetros que determinarán su actividad.

Posteriormente se llevaron a cabo medidas experimentales mediante un sistema de electrodo de disco rotatorio de menisco colgante (HMRD)²⁷ analizado en el apartado (2.1.3.1). Gracias a este sistema la concentración de electrolito en la superficie será constante, así como el espesor de la zona de difusión, por lo que se cumplen las condiciones del estado estacionario. Esto permitirá estudiar el comportamiento de la oxidación y reducción de peróxido de hidrógeno, así como el efecto de los óxidos superficiales en la reactividad.

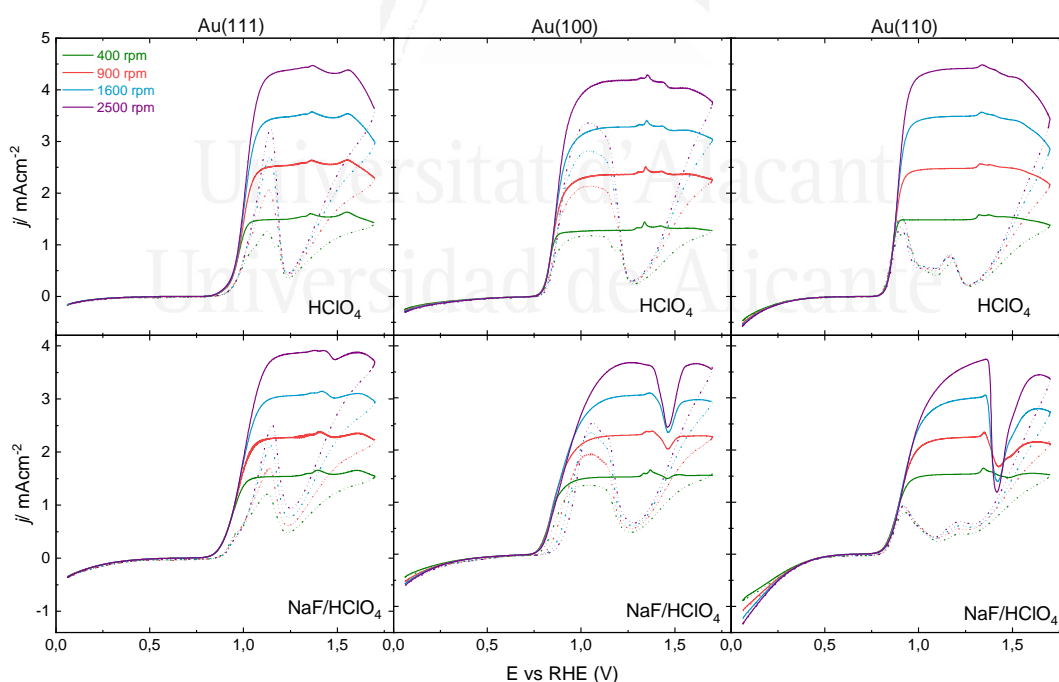


Figura 5-6. Oxidación del H_2O_2 1 mM a 50 mV s^{-1} y diferente con velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm) sobre los planos base de oro en HClO_4 0.1 M y NaF/HClO_4 0.1 M.

A aumentar la ventana de potencial en la oxidación del H_2O_2 se observa que existen varios factores superficiales que modifican la reactividad. En la Figura 5-6 se representan las voltametrías en HClO_4 y NaF/HClO_4 a diferentes velocidades de rotación. En el barrido positivo el potencial se incrementa hasta que alcanza un valor en el que comienza la reacción y la corriente aumenta rápidamente alcanzándose el valor límite de difusión. En el caso del HClO_4 este valor se mantiene hasta que disminuye ligeramente al aproximarse al límite de potencial. Sin embargo, en las disoluciones de NaF/HClO_4 la corriente disminuye de forma notable una vez alcanzando el valor de j_{lim} , dando lugar a un pico negativo, siendo este efecto significativamente mayor conforme se incrementa la velocidad de rotación.

Conforme comienza el ciclo negativo, tal y como se había observado anteriormente ciclando hasta 1.2 V (Figura 5-3), se inhibe la HPOR. La inhibición se refleja en que el valor de la densidad de corriente de oxidación disminuye respecto del ciclo positivo y que, además, en ambos electrolitos y para todos los ordenamientos superficiales se alcanza una corriente mínima e independiente de la velocidad de barrido.

Este comportamiento y su relación con los óxidos superficiales será analizado en posteriores apartados (5.3.3).

5.2. Análisis de la actividad

5.2.1. Reducción de peróxido de hidrógeno

Para llevar a cabo un análisis cinético de las curvas de polarización del peróxido es necesario calcular la corriente cinética. Para una reacción de orden uno la j_k se puede calcular directamente a partir de los datos experimentales (5-5). También se puede definir a partir de la teoría de Koutecky-Levich para analizar la cinética de reacciones en estado estacionario de orden uno^{8, 12, 28-32} respecto de la especie electroactiva que difunde (5-7)

$$1/j = 1/j_k + 1/j_{\text{lim}} \quad (5-5)$$

Esta teoría implica que la corriente medida sea la una suma de dos componentes, uno limitado por la corriente de difusión j_{lim} (5-6) y otro termino cinético j_k (en ausencia de transporte de masa). La corriente límite de difusión se calcula mediante la aplicación de la ecuación de Levich³⁰ (5-6)

$$j_{\text{lim}} = 0.62nFD_0^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad (5-6)$$

donde n es el número de electrones transferidos por molécula de peróxido, F es la constante de Faraday ($F=96485$), D es el coeficiente de difusión, ω es la velocidad angular (rads^{-1}), ν es la viscosidad cinemática ($\nu=10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ en agua pura) y C_0 es la concentración en el seno de la

especie electroactiva, H_2O_2 en este caso. De esta forma la ecuación de Koutecky-Levich se puede expresar como (5-7)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFD_0^{2/3}w^{1/2}u^{-1/6}C_0} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{Bw^{1/2}} \quad (5-7)$$

Mediante esta ecuación se harán los cálculos cinéticos partiendo de las curvas de polarización de la Figura 5-7. En éstas se representa los valores de corriente frente a potencial para peróxido de hidrógeno (H_2O_2 1 mM) a pH= 1.2 (HClO_4 0.1 M) y a pH=4.1 (HClO_4/NaF 0.1 M) a diferentes velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm).

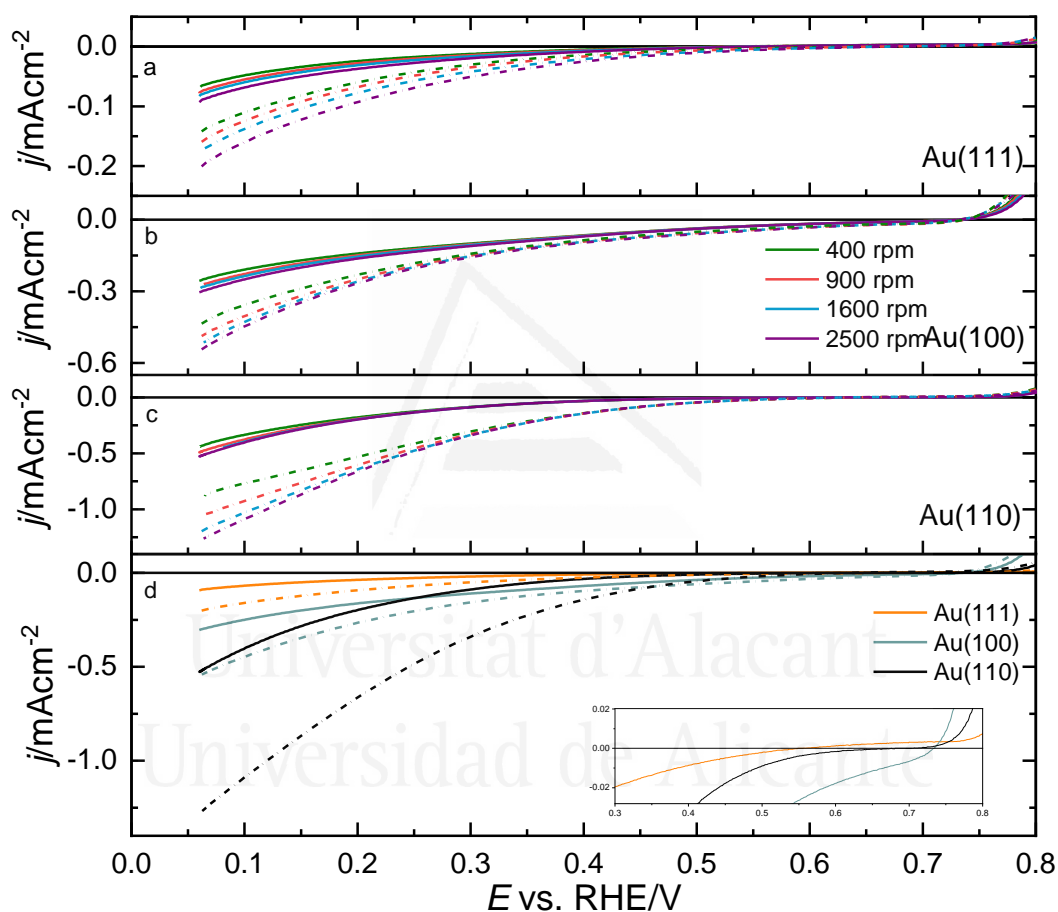


Figura 5-7. Curvas de polarización para la reducción de H_2O_2 1 mM en atmósfera de Ar a 400, 900, 1600 y 2500 rpm 50 mV s^{-1} . Medido a (—) pH=1.2 (HClO_4 0.1 M) y (...) pH=4.1 (NaF/HClO_4 0.1 M). a) Au(111), b) Au(100), c) Au(110), d) planos base a 2500 rpm

En ambos electrolitos y a las diferentes velocidades de rotación (ω), en la zona de potenciales bajos, la actividad presenta una tendencia clara siendo el Au(110) el que muestra mayor corriente mientras que el Au(111) es el menos activo. Sin embargo, esta tendencia no se conserva durante todo el ciclo y cambia en las proximidades del potencial de inicio de la reacción (Figura 5-7d). En esta zona el Au(100) tiene mayor actividad que el Au(110) mientras

que el Au(111) continúa siendo la orientación menos activa. Además, en la curva de polarización se aprecia como para cada plano la corriente a altos potenciales es muy semejante e independiente de la velocidad de rotación. Esta independencia se conserva a potenciales bajos para pH=1.2 por lo que estará controlado por la transferencia de carga. A pH=4.1 a potenciales bajos la corriente varía ligeramente haciéndose dependiente de ω a pesar de que la adsorción de aniones en este electrolito es mayor que en HClO₄ (Figura 5-2).

El análisis cinético de estas curvas de polarización se realizará mediante las gráficas de Koutecky-Levich. Se obtienen al representar la inversa (j^{-1}) de la densidad de corriente en función de la inversa de la velocidad de rotación al cuadrado ($\omega^{-1/2}$) (5-7). En estas gráficas se obtienen líneas rectas y paralelas para diferentes potenciales. El valor de la densidad de corriente cinética se calcula para los diferentes potenciales a partir de la intersección de dichas líneas con el eje y. La forma lineal de las gráficas indica la existencia de una dependencia de orden uno en la cinética del peróxido, pero no para todos los electrodos en todos los medios. Por ejemplo la linealidad no pudo cumplirse en todo el rango de potencial para los electrodos Au(111) a pH=1.2 y Au(100) a pH=4.1 aunque sí para los demás casos. Suponer este orden de reacción uno parecía plausible en base a resultados anteriores mostrados en la literatura, puesto que el Au poliorientado presentaba este orden respecto al reactivo para la HPRR¹⁸⁻¹⁹. Pero también es necesario tener en cuenta que estas gráficas de Koutecky-Levich no son muy sensibles para desviaciones en la cinética de primer orden, por lo que se repetirá el análisis cinético suponiendo un orden de reacción $m = 0.5$ ^{8, 12, 28-29, 31-32} a partir de la ecuación (5-8)

$$\frac{1}{j^2} = \frac{1}{j_k^2} + \frac{1}{j j_{lim}} = \frac{1}{j_k^2} + \frac{1}{j 0.62 n F D_0^{2/3} \omega^{1/2} u^{-1/6} C_0} = \frac{1}{j_k^2} + \frac{1}{j B \omega^{1/2}} \quad (5-8)$$

Se representa (j^{-2}) vs ($j^{-1} \omega^{-1/2}$) pero aun así los resultados obtenidos tampoco fueron ajustados. En este caso, el problema podría radicar en una complicación inherente al sistema de rotación para los electrodos, tal y como se resaltó para reacciones con mecanismos complejos³¹, donde el número de electrones intercambiados se acopla con el orden de reacción. Finalmente este análisis se realizará utilizando para el cálculo la ecuación para reacciones irreversibles³¹⁻³² (5-9)

$$j = k [\text{HO}_2^-]^m \left[\frac{j_{lim} - j}{j_{lim}} \right]^m \quad (5-9)$$

Suponiendo que³¹ $j_k = k [\text{HO}_2^-]^m$, donde k es la constante de velocidad de reacción y $[\text{HO}_2^-]^m$ es la concentración de H₂O₂ en la disolución³² se obtiene (5-10).

$$\log(j) = \log(j_k) + m \log \left[\frac{j_{lim} - j}{j_{lim}} \right] \quad (5-10)$$

El orden de reacción puede obtenerse representando $\log(j)$ vs $\log\left[\frac{j_{lim}-j}{j_{lim}}\right]$ a potencial constante para diferentes velocidades de rotación. En este caso, por tanto, no es necesario conocer el número de electrones intercambiados. Mediante esta la ecuación (5-10) se ha obtenido la Figura 5-8.

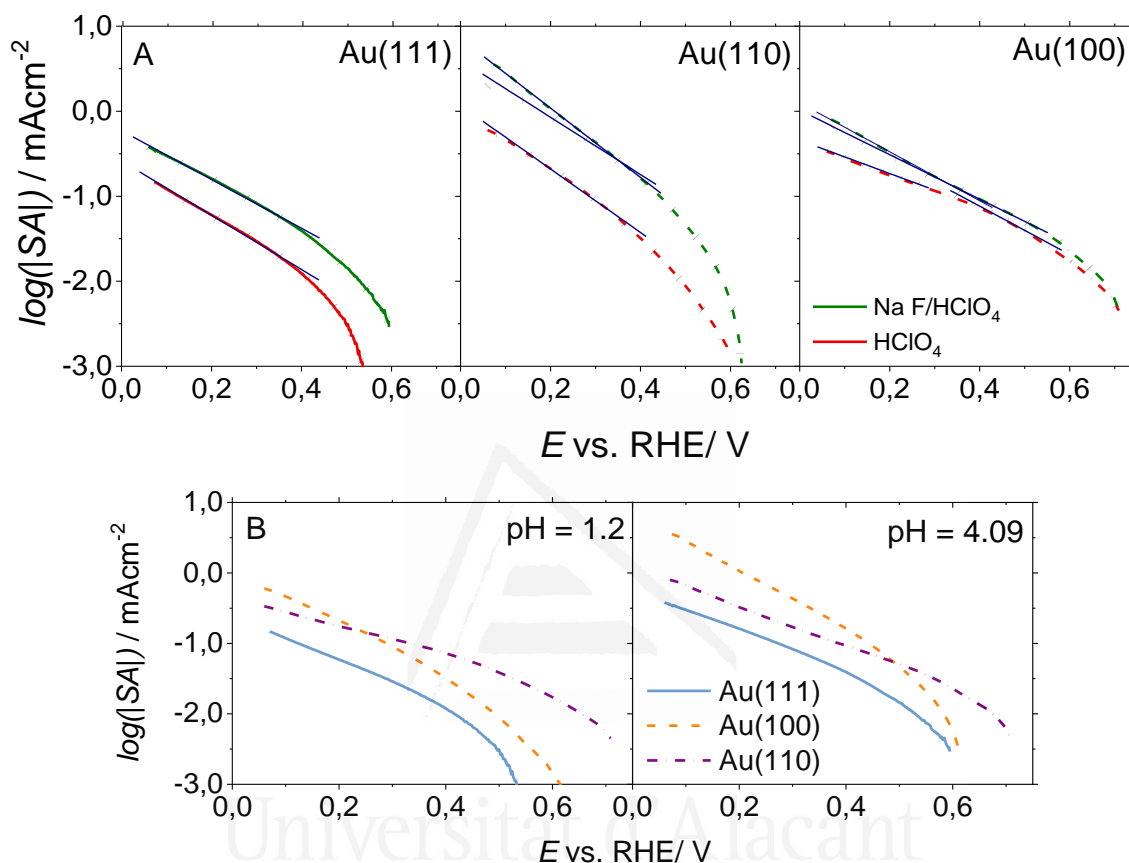


Figura 5-8. Actividad específica y pendiente de Tafel para la reducción de H_2O_2 1 mM, saturada en Ar a 50 mV s^{-1} a $\text{pH}=1.2$ (HClO_4 0.1 M) y $\text{pH}=4.1$ (NaF/HClO_4 0.1 M). Valor de j_k (...) calculado mediante la ecuación (5-5). A) Para los tres planos base. B) Resultados para los diferentes pH por electrodos

La Figura 5-8 aglutina varios resultados. Las líneas discontinuas se han calculado mediante la ecuación (5-5), suponiendo un orden de reacción uno. Estos resultados junto a los obtenidos para $m=0.5$ son los más ajustados, aunque reflejan la compleja dinámica de la HPRR en los monocristales de oro ya que depende de la velocidad de barrido, la dirección de barrido o incluso la velocidad de rotación del electrodo. Las líneas continuas se han calculado a partir de la ecuación (5-10) empleando el valor de j_{lim} obtenido para HPOR.

Además, a pesar de que la correlación lineal obtenida es buena, únicamente se puede obtener un valor constante del orden de reacción para los potenciales más negativos, aunque serán

diferentes para cada monocristal en cada electrolito. También se observa que conforme aumenta el pH existe un desplazamiento de las hacia valores más positivos. Para valores de potencial bajo la variación es de ~150 mV en Au(111), ~115 mV para Au(100) y ~180 en mV Au(110). Para esos mismos electrodos el desplazamiento es de 120, 30 y 140 mV para altos potenciales.

En lo que respecta a las pendientes de Tafel los valores para pH de 4.1 (NaF/HClO₄ 0.1 M) son de 295 mV para Au(110) y 380 mV en Au(100). Disminuyendo estos valores en ~30 mV se obtienen los valores de la Tafel para esos electrodos a pH 1.2 (HClO₄ 0.1 M). En este medio, en el punto donde la actividad para la reducción (HPRR) en Au(100) es menor que para Au(110) ($E < 0.36$ V) mide un valor para la pendiente de Tafel de ~500 mV.

5.2.2. Oxidación de peróxido de hidrógeno

En la Figura 5-9 se representa el comportamiento para la oxidación de peróxido de hidrógeno en los planos base de oro a pH 1.2 (HClO₄) y 4.1 (NaF/HClO₄) a potenciales $E < 1.2$ V. Las medidas se llevaron a cabo mediante un electrodo rotatorio (HDME) a diferentes velocidades de barrido (400, 900, 1600 y 2500 rpm).

En las curvas de polarización destacan diferentes efectos siendo algunos de ellos comunes tanto a pH 1.2 como 4.1. El orden de reactividad en estas superficies es de Au(100) > Au(110) > Au(111) independientemente del electrolito o el rango de potencial. Además, la densidad de corriente de oxidación se incrementa con la velocidad de rotación por lo que existirá una dependencia entre ambas. Este efecto no solo es mayor para pH 4.1 sino que se incrementa con la velocidad de rotación. En todos los casos la corriente es mayor en el ciclo positivo frente al negativo, por lo que se produce una histéresis entre ambos barridos.

Conforme se desplaza hacia potenciales más positivos la densidad de corriente permanece baja hasta que se alcanza un potencial en el cual la comienza reacción y la corriente aumenta significativamente alcanzando finalmente un valor de corriente máxima donde se estabiliza. Las corrientes obtenidas, o corrientes límites de difusión, a pH 1.2 son mayores que los valores a pH 4.1. También se observa que los perfiles varían al aumentar el pH aunque la dirección y magnitud del cambio depende de cada electrodo.

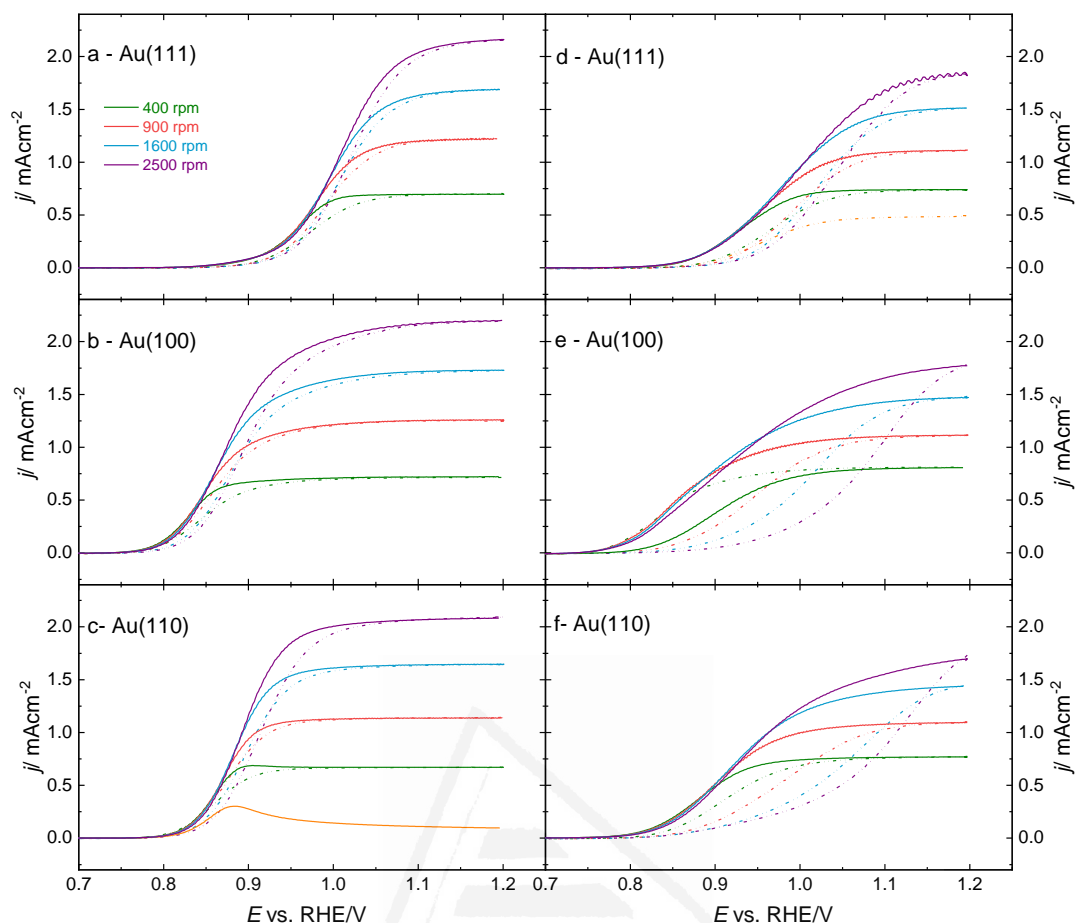


Figura 5-9. Perfil voltamétrico de la oxidación del H_2O_2 1 mM a bajos potenciales (0.7-1.2 V) con ciclo positivo (línea continua) y ciclo negativo (línea discontinua) para los planos base de Au a 50 mV s^{-1} . Medido a $\text{pH}=1.2$ (HClO_4 0.1 M) (a, b y c) y a $\text{pH}=4.1$ (NaF/HClO_4 0.1 M) (d, e y f).

Para realizar el análisis cinético se puede emplear cualquiera de las ecuaciones antes citadas, Koutecky-Levich para orden uno (5-5), la de orden $m = 0.5$ (5-8) o la ecuación para reacciones irreversibles (5-10) tal y como se realizó para la reducción. En el caso de la densidad de carga cinética se han obtenido valores similares independientemente de la ecuación empleada. En la Figura 5-10 se observa que existen dos zonas diferenciadas: la zona de inicio de la reacción y la de j_{lim} . Cada una de ellas presenta un valor de pendiente de Tafel siendo la primera la menor de las dos para ambos electrolitos soporte (Tabla 5-1).

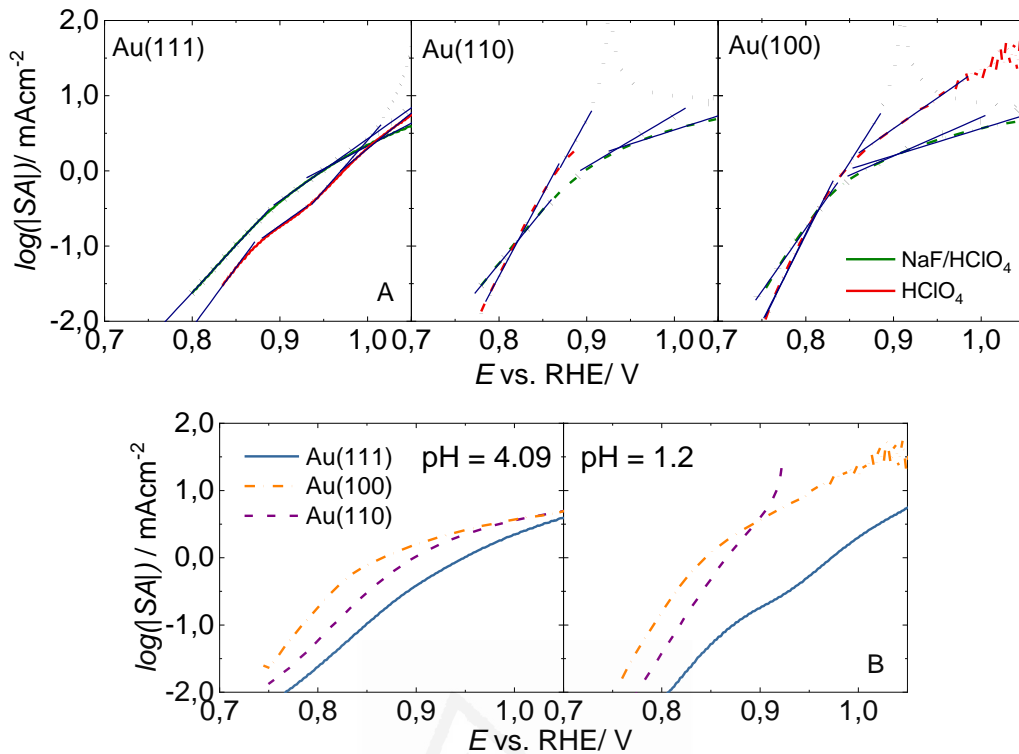


Figura 5-10. Actividad específica y pendientes de Tafel para la oxidación de H₂O₂ 1 mM, saturada en Ar a 50 mV s⁻¹. Medido a pH=1.2 (HClO₄ 0.1 M) y pH=4.1 (NaF/HClO₄ 0.1 M). (...) Valor de j_k calculado mediante la ecuación (5-5). A) Para los tres planos base. B) Resultados para los diferentes pH por electrodos

Tabla 5-1. Pendientes de Tafel para la HPOR a diferentes pH

	Pendiente Tafel (mV)			
	HClO ₄		NaF/HClO ₄	
	Zona onset (η bajo)	Zona j _{lim} (η alto)	Zona onset (η bajo)	Zona j _{lim} (η alto)
Au(111)	63	121	79	164
Au(100)	43	120	60	195
Au(110)	47		70	

En el caso del Au(110) y Au(100) la corriente de oxidación se incrementa con el pH a los pies de la curva de oxidación pero son menores en la zona de potencial alto. Para el Au(111) el incremento de pH hace que se aumente pendiente de Tafel.

Estos parámetros permiten concluir que se trata de un mecanismo de reacción complejo ya que presenta diferentes correlaciones. Para calcular el orden de reacción se representará la ecuación en el caso de la reacción irreversible (5-10) a diferentes velocidades de rotación, pero

a potencial constante. Los órdenes de reacción serán dependientes de la orientación superficial.

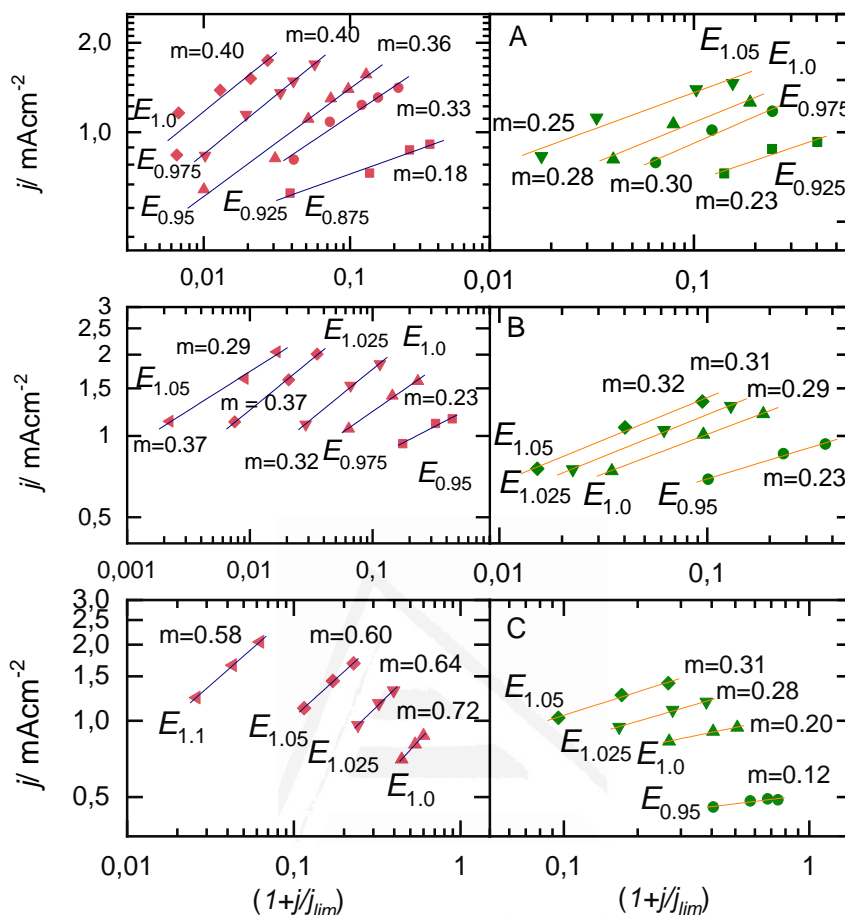


Figura 5-11. Orden de reacción (m) para la oxidación de H_2O_2 1 mM en HClO_4 0.1 M en pH =1.2 (símbolos rellenos) y pH=4.1 (símbolos huecos) para el a) Au(100), b) Au(110) y c) Au(111)

A potenciales bajos a cualquier pH no es posible obtener valores constantes para el orden de reacción. En medio alcalino tampoco pudo ser calculado en esta ventana de potencial pero al incrementar el valor se obtuvieron ordenes de reacción de 0.35 para Au(111)²⁸ y de 0.5 para Au(100)⁸ y Au(110)²⁸. En la Figura 5-11 se observan los valores para HClO_4 y NaF/HClO_4 a potenciales altos. Los valores de m para pH 1.2 son de 0.58 - 0.7 en Au(111) y de 0.2 - 0.4 para los otros dos planos base. Por tanto, existe una débil dependencia de la reacción de oxidación HPOR con la concentración de H_2O_2 . En medio alcalino también se concluyó que, a potenciales cercanos al inicio de la reacción, pero menos positivos, los valores de m aumentaban. Esto se explicaba mediante la descomposición heterogénea de $[\text{HO}_2^-]$ y la reducción paralela de O_2 formada mediante HPOR^{28, 32}. Sin embargo, este comportamiento no se observa en medio ácido.

5.3. Discusión de resultados

5.3.1. Reducción del peróxido de hidrógeno

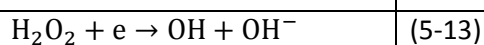
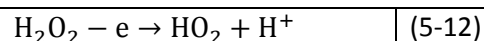
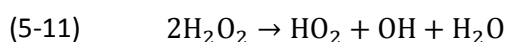
Se ha observado una relación entre la reacción HPRR y el pH ya que la corriente de reducción se desplaza a potenciales más positivos conforme el pH aumenta. Esta dependencia es mayor en el caso del Au(110) o Au(111) que para el Au(100). Al cambiar el pH el potencial de carga cero se desplaza a potenciales mayores en la escala RHE decreciendo por tanto la cantidad de aniones adsorbidos en superficie para los tres electrodos. Además, dado que el Au(110) presenta fuerza de adsorción más baja ($Au(110) > Au(111) > Au(100)$ ³³), a un potencial dado, para ambos pH esa disminución de la adsorción de aniones proporcionará un número mayor de sitios libres en la superficie. Éstos se encontrarán disponibles para otras especies con adsorción más débil y su desplazamiento será mayor que en el resto de electrodos alcanzándose los 180 mV a potenciales bajos y 140 mV en la zona de potenciales altos. En el caso del Au(100) el desplazamiento es menor debido a que, para el $HClO_4$, aunque existe menor cantidad de anión adsorbido también presenta mayor cantidad de OH en superficie.

El cambio de pH también afecta a la pendiente de Tafel ya que al variar el valor de pH de 1.2 a 4.1 las pendientes de los tres electrodos se incrementan en aproximadamente ~ 30 mV reflejado así una disminución de la influencia del potencial en la densidad de corriente cinética (j_k).

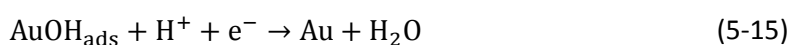
En este medio, en el punto donde la actividad para la reducción (HPRR) en Au(100) es menor que para Au(110) ($E < 0.36$ V) mide un valor para la pendiente de Tafel de ~ 500 mV. Un valor tan elevado de las pendientes de Tafel parece indicar una débil dependencia entre el potencial y la densidad de corriente cinética (j_k) que permitiría dilucidar cuál es la etapa lenta de la reacción. Esto se podría explicar suponiendo que o bien uno de los pasos iniciales implica la transferencia de un electrón cuando en la superficie el recubrimiento de reactivos y productos es alto^{28,32}, o bien que tanto la etapa limitante como los pasos previos son etapas químicas, no electroquímicas^{8,32}. Si se produjera este caso las variaciones de la constante de velocidad con el potencial, que serán pequeñas, pueden deberse a cambios debidos a la dependencia del potencial con el estado de adsorción de aniones y otros elementos de la superficie³².

Cuando se comparan los voltogramas a velocidades rápidas de Au(111) en $HClO_4$ 0.1 M en presencia y ausencia² de H_2O_2 se observa el mismo comportamiento. Esto podría revelar que no existen especies adsorbidas en superficie procedentes del H_2O_2 indicando que la reacción responsable de la etapa lenta de la reacción en la HPRR sería una etapa química. Trabajos realizados sobre electrodos de Au policristalinos para la HPRR concluyeron que podría producirse una dismutación del peróxido¹⁸⁻¹⁹ (5-11) obteniéndose así radicales OH y HO_2 que

podrían encontrarse en superficie. Por tanto, la reacción será independiente de la concentración de H_2O_2 .



Estos trabajos en Au junto con los estudios realizados con electrodos de platino²⁴⁻²⁶ en los que se confirmó la existencia de radicales OH^{34} en disoluciones de H_2O_2 , permitieron proponer un mecanismo para la HPRR en oro que implicaría que la reacción fuera la indicada por la reacción (5-14) y la corriente de reducción indirectamente procedería de (5-15)



La reconstrucción de la superficie no es un factor a tener en cuenta debido a que es un proceso lento y que además los aniones HO_2^- actúan de agentes retardantes³⁵.

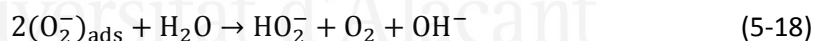
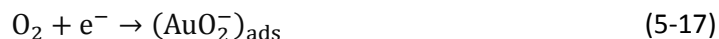
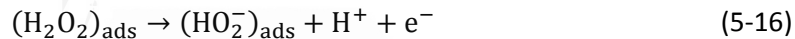
Tal y como se ha descrito hasta ahora el mecanismo de la HPRR es complejo ya que implica la formación de radicales además de la competencia entre aniones y OH por los sitios en la superficie de Au. Analizando el comportamiento en medio alcalino al extrapolar el desplazamiento del potencial positivo, se observa que la HPRR debería ocurrir a potenciales más altos^{8, 12, 28, 32, 35} y en mayor proporción que en medio ácido. La corriente de reducción del Au(111) y su pendiente de Tafel sería parecida a la observada a pH 1.2, pero las corrientes en el resto de planos son mayores, principalmente en el Au(100). Dado que no es explicable este cambio de comportamiento mediante el cambio en el pH o bien por la competencia entre aniones y OH, parece sugerir que, en medio ácido, debe existir otro fenómeno adicional.

De esta forma, en el caso de la reducción del peróxido (HPRR) las diferencias en la adsorción de OH y de aniones serán las que determinarán las diferentes actividades medias en cada orientación cristalográfica. Estas especies adsorbidas limitaran por tanto la interacción entre la superficie y las moléculas de peróxido a través de la reacción (5-4) o bien de la reacción (5-14). Por ejemplo, en el caso de reacción de reducción de oxígeno (ORR)¹³⁻¹⁴ es sabido que la adición de H_2O_2 en disoluciones saturadas en O_2 aumenta las corrientes de reducción. En condiciones normales, dado que la superficie se cubre con especies procedentes del $\text{O}_{2,\text{ads}}$ ¹³ y que la edv de la ORR es la primera transición electrónica $[(\text{AuO}_2)_{\text{ads}} + e^- \rightleftharpoons (\text{AuO}_2^-)_{\text{ads}}]$ ^{12-13, 36} la superficie se encontraría bloqueada y no se produciría el incremento de actividad. Pero si la interacción del H_2O_2 con la superficie viniera dada por la ecuación (5-4) se liberarían sitios en la superficie del

electrodo al reaccionar con AuOH_{ads} permitiendo que la especie electroactiva reaccione e incrementando la corriente tal y como se observó experimentalmente.

5.3.2. Oxidación del peróxido de hidrógeno

Para el Au(111) el incremento de pH hace que se aumente pendiente de Tafel. En este plano también la oxidación se desplaza hacia valores positivos cuando se incrementa el pH en disoluciones sin H_2O_2 . Es la única orientación en la que ocurre. El mecanismo podría venir determinado por los OH adsorbidos, tal y como se había comentado anteriormente (5-4) y como se refleja indirectamente en la Figura 5-2. Pero esta reacción no será la etapa limitante de la velocidad ya que la reacción de oxidación es independiente de la concentración de H_2O_2 además de las pequeñas pendientes de Tafel obtenidas en las regiones cercanas al potencial de inicio de la reacción. También han sido planteados otros mecanismos que no han conseguido explicar este fenómeno, como el de la oxidación directa de H_2O_2 (5-16) sobre el electrodo de Pt policristalino³⁷ o el propuesto en medio alcalino [(5-17) y (5-18)] sobre Au poliorientado³² y sobre electrodos monocristalinos^{8,28} descartado, en este último caso, por los valores de la pendiente de Tafel.



Tal y como se explicó en el caso de la reducción, sería posible proponer que el control cinético a bajos sobrepotenciales de la HPOR viniera determinado por la adsorción de OH procedente de la descarga parcial de las moléculas de agua de las capas de hidratación de los aniones (5-15). La comprobación vendría dada por el cálculo de las pendientes de Tafel al principio de la formación del óxido en los perfiles obtenidos en la Figura 5-2 para los tres planos base en ambos pH.

Tabla 5-2. Pendientes de Tafel para la zona de formación de óxidos en disoluciones a pH 1.2 y 4.1 a 50 mV s^{-1}

	Pendiente Tafel (mV)	
	HClO_4	NaF/HClO_4
Au(111)	57	74
Au(100)	31	24
Au(110)	29	40

Los valores de la Tabla 5-2 se asemejan a los obtenidos en la Tabla 5-1 bajos potenciales. Sin embargo para valores de potencial más elevados la reactividad disminuye puesto que el acceso del peróxido a la superficie es limitado ya que se encuentra bloqueada por la presencia de especies adsorbidas como OH, aniones o sus capas de hidratación³⁸⁻³⁹. Por tanto, al disminuir la constante de velocidad entre el H_2O_2 y el OH_{ads} la reacción (5-4) resulta ser la etapa limitante de la velocidad (edv). Este resultado por tanto coincide con los obtenidos en la Figura 5-10 y Figura 5-11 donde se obtienen pendientes de Tafel altas y baja dependencia con la concentración de peróxido. En medio ácido y Au policristalino^{13,22} se propuso un mecanismo semejante para la oxidación donde las pendientes obtenidas en el potencial al que comienza la reacción¹³ (77 mV) y a altos potenciales $\sim 1.0 V$ ¹⁹ (120 mV) eran muy próximas a los valores obtenidos.

5.3.3. Efecto de los óxidos de oro en la oxidación del peróxido de hidrógeno

Tal y como se observó en la Figura 5-6 en la oxidación del H_2O_2 se observa que existen varios factores superficiales que modifican la reactividad. La corriente en el barrido positivo se incrementaba hasta un valor de j_{lim} manteniéndose aproximadamente constante en el caso de disoluciones de $HClO_4$ y disminuyendo de forma significativa en el caso de disoluciones de $NaF/HClO_4$ conforme se incrementa la velocidad de rotación. Este cambio de la corriente aparece una vez la primera monocapa de especies oxigenadas adsorbidas se ha completado y además es sensible al ordenamiento superficial ya que es mayor en el caso del Au(110) y menor en el Au(111) presentando el Au(100) un comportamiento intermedio. Esta señal aparece a 1.42 V en Au(110), 1.46 V en Au(100) y a 1.49 V en el caso del Au(111), pero superado ese potencial rápidamente la corriente recupera el valor anterior a este efecto. En Pt(111)^{25, 40} se observó una disminución parecida atribuyéndolo a la competencia existente entre las especies intermedias en la reacción de oxidación y las especies oxigenadas por los sitios en superficie reflejando así la naturaleza heterogénea de la superficie electródica en esta región de potencial^{15-17, 41-45}

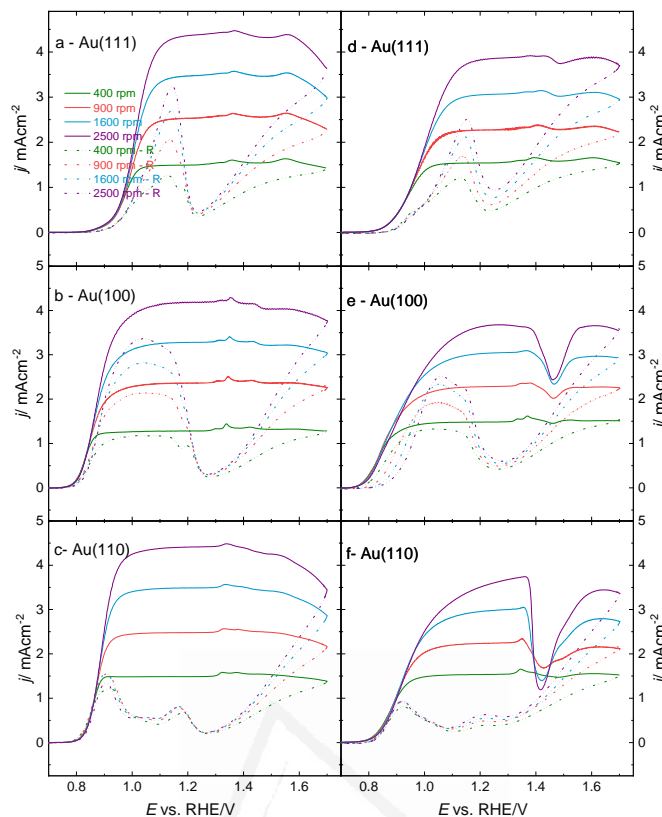


Figura 5-12. Oxidación del H₂O₂ 1 mM entre 0.7 - 1.7 V a 50 mV s⁻¹ y diferente con velocidades de rotación (400, 900, 1600 y 2500 rpm) sobre los planos base de oro en HClO₄ 0.1 M (a, b, c) y NaF/HClO₄ 0.1 M (d, e, f).

En la Figura 5-12 se observa que al principio del ciclo negativo se inhibe la HPOR ya que la densidad de corriente de oxidación disminuye frente al ciclo positivo. Este fenómeno también había sido observado cuando se llegaba hasta un límite de potencial en el ciclo voltamétrico de 1.2 V (Figura 5-3). Este fenómeno ocurre de forma independiente de la velocidad de barrido tanto en NaF/HClO₄ como en HClO₄ así como para todos los ordenamientos superficiales. Dado que la disminución en la corriente comienza justo después de la oxidación de la superficie hace suponer que la etapa determinante de la velocidad en esta zona se debe a un proceso superficial. Además es independiente del pH puesto que no solo ocurre a pH 1.2 y 4.1, sino que ya se había observado en medio alcalino para el electrodo Au(311)²⁹. Aunque no se conoce su origen podría ser debido a las especies presentes en la superficie. En esta región de potencial los aniones adsorbidos son sustituidos en superficie por OH también adsorbido produciéndose, además, un proceso de intercambio de sitios y la formación, a diferentes velocidades de reacción, de cuanto menos tres especies oxidadas que coexistirán en la superficie electrónica^{17, 43}. Es probable que el peróxido reaccione con más de una especie reduciéndola mediante una reacción química. Solo los átomos de Au que son reducidos y posteriormente oxidados serán

los que contribuyan a la corriente ya que serán los que transferirán electrones a la superficie electródica. Por tanto, la disminución de la corriente en el ciclo negativo será consecuencia de la diferente reactividad de las especies en superficie con el peróxido tras la oxidación del electrodo.

Aunque éste es un factor que afecta a la reactividad del peróxido existen muchos otros. La respuesta voltamétrica dependerá de la estabilidad de la superficie frente al potencial y por tanto dependerá de la ventana de potencial empleada. Además, también dependerá del estado en el que se encuentre el ordenamiento superficial tras el tratamiento y los ciclos de potencial a los que ha sido sometido. Estos dos factores limitantes de la reactividad se reflejan en la Figura 5-13. Se ha representado el perfil voltamétrico de la HPROR para diferentes rangos de potencial. El primero a potenciales bajos ($E < 1.2$ V) donde la superficie permanecerá estable, el segundo incrementando el potencial y representando la voltametría después de varios ciclos alcanzando potenciales de hasta 1.7 V. En este caso se producirá la formación de óxidos superficiales con su posterior reducción y se formarán nuevos sitios o se alterarán los existentes en la estructura modificando la reactividad para el H_2O_2 pudiendo llegar a inhibirla^{17, 43}. En la gráfica se observa como los perfiles de los ciclos positivos se superponen ya que inicialmente las condiciones son semejantes, pero en el ciclo negativo existe un desplazamiento hacia potenciales más positivos de la curva cuyo potencial límite era más elevado. Además este desplazamiento es mayor en el caso del Au(110) que en el Au(111) relacionándose este hecho con la mayor densidad atómica del segundo⁴¹ que producirá una adsorción más fuerte³.

Otro factor del que depende la reactividad será la velocidad de barrido. En la figura se observan en Au(111) las curvas a 5 y 50 $mV s^{-1}$ para la HPROR. Cuando menor es la velocidad de barrido la HPROR se desplaza hacia potenciales más positivos lo que indica menor interacción entre el peróxido y la superficie. A menor velocidad mayor será la adsorción del anión así como la estructura y orientación de las moléculas de agua que crean estructuras estables en la superficie electródica³⁸⁻³⁹ impidiendo el acceso al peróxido de hidrógeno para reaccionar.

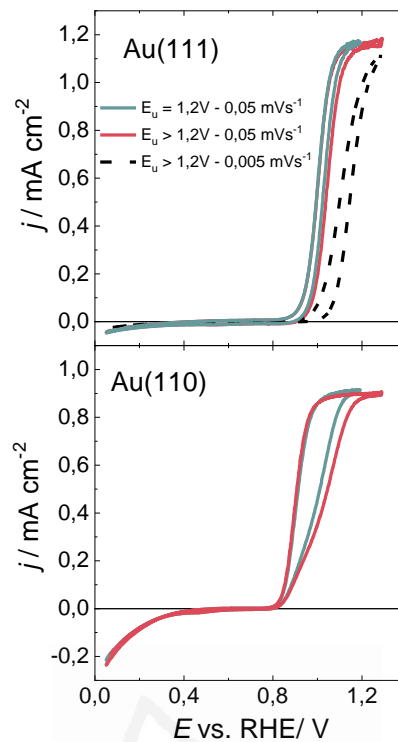


Figura 5-13. Representación de la oxidación y reducción del H_2O_2 1 mM en HClO_4 0.1 M a 1000 rpm medido a 50 mV s^{-1} (línea continua) y 5 mV s^{-1} (línea punteada) para dos límites de potenciales superiores $E_u = 1.2 \text{ V}$ (azul) y $E_u = 1.2 \text{ V}$ (roja)

5.4. Conclusiones

Se ha analizado la reactividad para la reacción de reducción y oxidación del peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro en electrolitos ácidos que no presentan adsorción específica. Se ha observado que es una reacción sensible a la estructura superficial del electrodo.

Tanto para la reducción como para la oxidación cerca del inicio de la reacción es el Au(100) el que presenta mayor actividad. El Au(111) es el plano menos activo y aunque el Au(110) presenta un comportamiento intermedio en este rango de potencial es el electrodo más activo para la HPRR a potenciales bajos. Su comportamiento se ha analizado en función de dos parámetros que dependen de la orientación cristalográfica, el potencial de carga cero y de la fuerza de adsorción de los aniones.

En el caso de la HPOR se ha observado que el perfil voltamétrico varía con la ventana de potencial aplicado, principalmente con el límite de potencial superior que determinará si se produce la oxidación de la superficie. Pero también con la velocidad de barrido y con estado en el que se encuentra la superficie electródica tras los ciclos de potencial aplicados. Por tanto se ha relacionado la inhibición de la oxidación del peróxido de hidrógeno por parte de los óxidos superficiales.

5.5. Bibliografía

1. Gómez-Marín, A. M.; Boronat, A.; Feliu, J. M., Electrocatalytic Oxidation and Reduction of H_2O_2 on Au Single Crystals. *Russ. J. Electrochem.* **2017**, *53*, 1029-1041.
2. Angersteinkozłowska, H.; Conway, B. E.; Hamelin, A.; Stoicoviciu, L., Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au .2. A Chemical and Structural Basis of Oxidation of the (111) Plane. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 429-453.
3. Hamelin, A., Study of the (210) Face of Gold in Aqueous Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *138*, 395-400.
4. Berna, A.; Climent, V.; Feliu, J. M., New Understanding of the Nature of Oh Adsorption on Pt(111) Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2789-2794.
5. Garcia-Araez, N.; Rodriguez, P.; Bakker, H. J.; Koper, M. T. M., Effect of the Surface Structure of Gold Electrodes on the Coadsorption of Water and Anions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 4786-4792.
6. Hribar, B.; Southall, N. T.; Vlachy, V.; Dill, K. A., How Ions Affect the Structure of Water. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12302-12311.
7. Hamelin, A.; Borkowska, Z.; Stafiej, J., A Double Layer Study of the (210) and (111) Faces of Gold in Aqueous $Nabf_4$ Solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *189*, 85-97.
8. Adžić, R. R.; Marković, N. M.; Vešović, V. B., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen Reduction on the Au (100) Single Crystal Electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *165*, 105-120.
9. Kolb, D. M.; Schneider, J., Surface Reconstruction in Electrochemistry: Au(100)-(5x20), Au(111)-(1x23) and Au(110)-(1x2). *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929-936.
10. Prieto, A.; Hernández, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M., The Role of Anions in Oxygen Reduction in Neutral and Basic Media on Gold Single-Crystal Electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2003**, *7*, 599-606.
11. Orlik, M.; Galus, Z., Electrochemistry of Gold. In *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-Vch, Ed. 2007; p 839.
12. Adžić, R. R.; Strbac, S.; Anastasijević, N., Electrocatalysis of Oxygen on Single Crystal Gold Electrodes. *Materials Chemistry and Physics* **1989**, *22*, 349-375.
13. Hoare, J. P., Oxygen Overvoltage on Bright Gold—II. Bright Gold in H_2O_2 -Stabilized Acid Solutions. *Electrochimica Acta* **1966**, *11*, 549-554.

14. Zheng, Y. L.; Mei, D.; Chen, Y.-X.; Ye, S., The Redox Reaction of Hydrogen Peroxide at an Au(100) Electrode: Implications for Oxygen Reduction Kinetics. *Electrochemistry Communications* **2014**, *39*, 19-21.
15. Kondo, T.; Morita, J.; Hanaoka, K.; Takakusagi, S.; Tamura, K.; Takahasi, M.; Mizuki, J. i.; Uosaki, K., Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by in Situ Surface X-Ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 13197-13204.
16. Sotto, M., Oxydation Anodique De L'or: Partie I. Conditions Expérimentales. Prétraitement Anodique. Évolution De La Surface Activée. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *69*, 229-237.
17. Sotto, M., Oxydation Anodique De L'or: Partie Iii. Étude De La Formation Du Film D'oxyde Par La Méthode De Chronoampérométrie À Variation Linéaire De Potentiel. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *72*, 287-306.
18. Huq, A. K. M. S.; Makrides, A. C., Hydrogen Peroxide Reactions on Gold Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **1965**, *112*, 756-757.
19. Bianchi, G.; Mazza, F.; Mussini, T., Oxygen and Hydrogen-Peroxide Processes on Gold Electrodes in Acid Solutions. *Electrochimica Acta* **1966**, *11*, 1509-1523.
20. Bockris, J. O. M.; Oldfield, L. F., The Oxidation-Reduction Reactions of Hydrogen Peroxide at Inert Metal Electrodes and Mercury Cathodes. *Transactions of the Faraday Society* **1955**, *51*, 249-259.
21. Bianchi, G.; Mazza, F.; Mussini, T., Catalytic Decomposition of Acid Hydrogen Peroxide Solutions on Platinum, Iridium, Palladium and Gold Surfaces. *Electrochimica Acta* **1962**, *7*, 457-473.
22. Hickling, A.; Wilson, W. H., The Anodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society* **1951**, *98*, 425-433.
23. Hall, S. B.; Khudaish, E. A.; Hart, A. L., Electrochemical Oxidation of Hydrogen Peroxide at Platinum Electrodes. Part 1. An Adsorption-Controlled Mechanism. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 579-588.
24. Katsounaros, I.; Schneider, W. B.; Meier, J. C.; Benedikt, U.; Biedermann, P. U.; Auer, A. A.; Mayrhofer, K. J. J., Hydrogen Peroxide Electrochemistry on Platinum: Towards Understanding the Oxygen Reduction Reaction Mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 7384-7391.
25. Gomez-Marin, A. M.; Schouten, K. J. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M., Interaction of Hydrogen Peroxide with a Pt(111) Electrode. *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 153-156.

26. Katsounaros, I.; Schneider, W. B.; Meier, J. C.; Benedikt, U.; Biedermann, P. U.; Cuesta, A.; Auer, A. A.; Mayrhofer, K. J. J., The Impact of Spectator Species on the Interaction of H₂O₂ with Platinum - Implications for the Oxygen Reduction Reaction Pathways. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8058-8068.
27. Cahan, B. D.; Villullas, H. M., The Hanging Meniscus Rotating Disk (Hmrd). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *307*, 263-268.
28. Marković, N. M.; Adžić, R. R.; Vešović, V. B., Structural Effects in Electrocatalysis: Oxygen Reduction on the Gold Single Crystal Electrodes with (110) and (111) Orientations. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1984**, *165*, 121-133.
29. Anastasijević, N. A.; Štrbac, S.; Adžić, R. R., Oxygen Reduction on the Au (311) Electrode Surface in Alkaline Electrolyte. *J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem.* **1988**, *240*, 239-252.
30. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2001.
31. Vesovic, V.; Anastasijevic, N.; Adzic, R. R., Rotating Disk Electrode: A Re-Examination of Some Kinetic Criteria with a Special Reference to Oxygen Reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *218*, 53-63.
32. Zurilla, R. W.; Sen, R. K.; Yeager, E., The Kinetics of the Oxygen Reduction Reaction on Gold in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society* **1978**, *125*, 1103-1109.
33. Li, X.; Heryadi, D.; Gewirth, A. A., Electroreduction Activity of Hydrogen Peroxide on Pt and Au Electrodes. *Langmuir* **2005**, *21*, 9251-9259.
34. Roberts, J. G.; Voinov, M. A.; Schmidt, A. C.; Smirnova, T. I.; Sombers, L. A., The Hydroxyl Radical Is a Critical Intermediate in the Voltammetric Detection of Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 2516-2519.
35. Markovic, N. M.; Tidswell, I. M.; Ross, P. N., Oxygen and Hydrogen Peroxide Reduction on the Gold(100) Surface in Alkaline Electrolyte: The Roles of Surface Structure and Hydroxide Adsorption. *Langmuir* **1994**, *10*, 1-4.
36. Hoare, J. P., Oxygen Overvoltage on Bright Gold—I. *Electrochimica Acta* **1966**, *11*, 311-320.
37. Hoare, J. P., Oxygen Overvoltage Measurements on Bright Platinum in Acid Solutions: li Bright Platinum in Stabilized Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1965**, *112*, 608-611.
38. Ataka, K.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M., Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10664-10672.

39. Ataka, K. I.; Osawa, M., In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions. *Langmuir* **1998**, *14*, 951-959.
40. Sitta, E.; Feliu, J. M., The Role of PtOH on H₂O₂ Interactions with Platinum Surfaces in an Electrochemical Environment. *Chemelectrochem* **2014**, *1*, 55-58.
41. Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Hamelin, A.; Stoicoviciu, L., Elementary Steps of Electrochemical Oxidation of Single-Crystal Planes of Au .1. Chemical Basis of Processes Involving Geometry of Anions and the Electrode Surfaces. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1051-1061.
42. Pasquale, M. A.; Nieto, F. J. R.; Arvia, A. J., In Situ Scanning Tunneling Microscopy Topography Changes of Gold (111) in Aqueous Sulfuric Acid Produced by Electrochemical Surface Oxidation and Reduction and Relaxation Phenomena. *Surface Review and Letters* **2008**, *15*, 847-865.
43. Sotto, M., Oxydation Anodique De L'or: Partie Ii: Étude De La Réduction Du Film D'oxyde Formé Anodiquement Par La Méthode De Chronoampérométrie À Variation Linéaire De Potentiel. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *70*, 291-315.
44. Itaya, K.; Sugawara, S.; Sashikata, K.; Furuya, N., In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Platinum (111) Surface with the Observation of Monatomic Steps. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **1990**, *8*, 515-519.
45. Zhumaev, U.; Rudnev, A. V.; Li, J.-F.; Kuzume, A.; Vu, T.-H.; Wandlowski, T., Electro-Oxidation of Au(111) in Contact with Aqueous Electrolytes: New Insight from in Situ Vibration Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 853-863.

Capítulo VI

**Medida de la carga interfacial CO/Pt en
electrodos monocristalinos utilizando
sistemas de flujo**

Universidad de Alicante

Capítulo 6. Medida de la carga interfacial CO/Pt en electrodos monocristalinos utilizando sistemas de flujo

En este capítulo se va a determinar la densidad de carga que presenta un electrodo de Pt(hkl) recubierto con CO en una disolución HClO₄ 0.1 M. Este valor permitirá establecer con precisión la carga total del electrodo.

La carga registrada durante la transitoria de los experimentos de desplazamiento de carga por CO es el resultado de la carga total del electrodo menos la carga del electrodo una vez recubierto por CO (ver 2.2.4). Una vez determinada la carga total a un potencial dado, las curvas carga-potencial obtenidas por la integración de la voltametría permiten calcular los potenciales de carga cero. Para poder medir la carga del electrodo recubierto con CO, se va a registrar la transitoria de corriente cuando un electrodo, inicialmente recubierto por CO, se pone en contacto con la disolución electrolítica a potencial controlado. La disolución será inyectada directamente a la superficie del electrodo generando la configuración de menisco mediante la técnica de impinging jet flow. Dado que la superficie Pt(hkl) inicialmente recubierta con CO se encuentra potencial abierto y tiene carga neutra antes de su inmersión en la disolución a potencial controlado, el valor registrado de la transitoria de corriente debe corresponder con la densidad de carga del metal al potencial de inmersión.

6.1. Procedimiento experimental para determinar la carga total del electrodo recubierto por CO

Este procedimiento consiste en registrar la transitoria de corriente sobre un electrodo que inicialmente se encuentra a circuito abierto, y que por tanto tiene carga cero, cuando se aplica un potencial mientras se forma la interfase electrificada. Para evitar problemas con la electrónica del potenciostato y con posibles reacciones no deseadas, en lugar de establecer el control de potencial una vez que el electrodo está en la disolución, el electrodo se mantiene siempre conectado al potenciostato al potencial deseado y se cierra el circuito en el momento de su inmersión, formándose en ese instante la doble capa y produciéndose la transferencia de carga necesaria para ello.

El procedimiento se inicia registrando un voltograma que permite valorar la limpieza del sistema y el ordenamiento superficial del electrodo de trabajo. Posteriormente el electrodo se trata de nuevo térmicamente en una llama propano-oxígeno. El siguiente paso del experimento se realiza de dos formas diferentes, dependiendo del sistema de enfriamiento utilizado en el pre-tratamiento de la superficie:

- a) El electrodo, todavía incandescente, se enfría en una atmósfera de CO durante cinco minutos. La superficie durante este proceso se recubre con una monocapa de monóxido de carbono que es adsorbido fuerte e irreversiblemente. La adsorción se realiza a través de una interfase electrodo-gas a circuito abierto. El electrodo seco es transferido a la celda protegido por la capa estable de CO.
- b) En el segundo método el electrodo se enfría en una atmósfera reductora (mezcla de hidrógeno y argón en una proporción 1:3). Posteriormente se recubre con una gota de agua ultrapura saturada de estos gases para transferirlo a la celda evitando así la oxidación de la superficie y la adsorción de impurezas.

En ambos casos, una vez transferido a la celda el electrodo se sitúa cerca del capilar del sistema de impinging jet flow. La disolución se dosifica directamente sobre la superficie electródica mediante una bomba peristáltica a través de un capilar de sílice o Peek®. El menisco se forma al mismo tiempo que se registra la transitoria de corriente, manteniendo en todo momento un potencial controlado.

La disolución inyectada en ambos métodos será diferente. En el primer caso, dado que el CO se encuentra adsorbido en la superficie se utiliza como electrolito una disolución desoxigenada de HClO₄ 0.1 M para la formación del menisco. En el segundo caso, una disolución de HClO₄ 0.1 M saturada con CO es la disolución que se dosifica hacia la superficie electródica con ayuda de la bomba. Gracias al sistema de impinging, el flujo y el volumen inyectado se controlan digitalmente lo que facilita la dosificación de un volumen ajustado para la formación del menisco. La cantidad de disolución necesaria es muy pequeña. Por tanto, en el segundo tipo de experimento, donde se inyecta ácido perclórico saturado en CO, no resulta preciso desplazar el exceso de gas con argón puesto que la cantidad de CO dosificada es tal que casi la totalidad de esta especie se emplea en recubrir la superficie de platino y la concentración final efectiva de CO en el menisco es despreciable. Mediante este sistema, independientemente de cuál sea el procedimiento empleado, el menisco se mantendrá constante e inalterado durante todo el procedimiento experimental.

6.2. Resultados

6.2.1. Comportamiento voltamétrico de los electrodos empleados.

Para analizar las condiciones experimentales garantizando el estado óptimo de electrodos y disolución es necesario llevar a cabo previamente una voltametría cíclica en HClO₄ 0.1 M. El perfil obtenido (Figura 6-1) muestra los rasgos característicos descritos previamente tanto en

capítulos anteriores (2.2.4.2) como en la literatura¹⁻², lo que asegura las condiciones de limpieza del sistema.

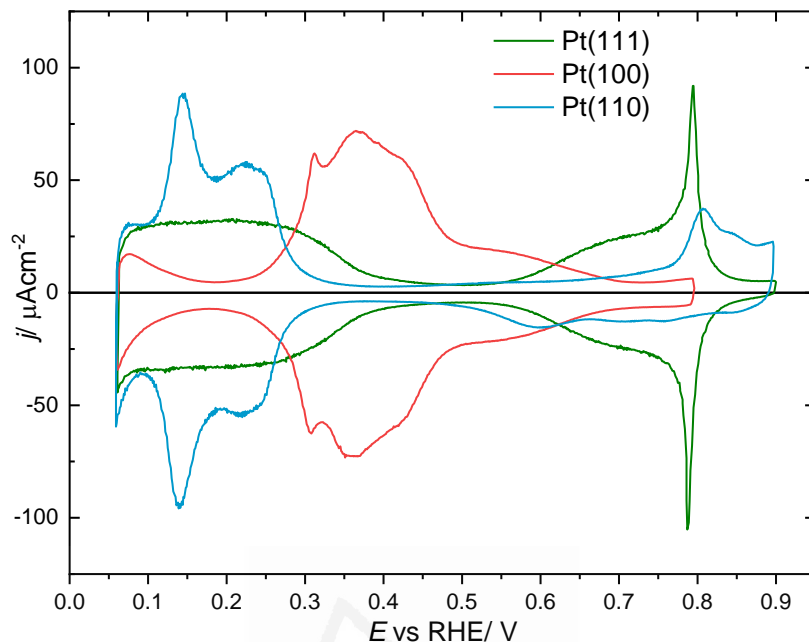


Figura 6-1. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1 M a 50 mV s^{-1} de los planos base de platino

En este estudio, además de los planos de base, se utilizaron las siguientes superficies escalonadas (20, 20, 19), (15, 15, 14), (13, 13, 12), (10, 10, 9), (776), (554), que corresponden a superficies con notación $\text{Pt}(S)[(n-1)(111) \times (110)]$ e índice de Miller (n, n, n-2) donde n se corresponde con el número de filas de átomos en la terraza (111). Por tanto, estas superficies están conformadas por terrazas (111) de 39, 29, 25, 19, 13 y 9 átomos de profundidad, respectivamente, interrumpidos por escalones monoatómicos (110). En la Figura 6-2 se muestran las voltametrías características de estas superficies. Además de la señal inherente a las terrazas de Pt(111), se observa un pico reversible a $\sim 0.13 \text{ V}$ correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno en el escalón (110)³ cuyo aumento de intensidad es proporcional a la densidad de escalón. La densidad de escalón (N) se define como el número de escalones monoatómicos por unidad de longitud respecto del plano (111) y en este caso sigue el orden (554) > (776) > (10, 10, 9) > (13, 13, 12) > (15, 15, 14) > (20, 20, 19) >> (111). Además, el pico a ca. 0.8 V relacionado con la adsorción de OH en las terrazas largas (111) va disminuyendo conforme se acorta la longitud de las terrazas y se incrementa la densidad de escalón llegando a desaparecer para electros con elevado valor de N, como Pt(776) y Pt(554). Para mantener la estabilidad y evitar la formación de defectos en estas superficies, asociados con la oxidación de la misma que tiene lugar a potenciales superiores a 0.8V, es necesario disminuir el límite de potencial para estos últimos electrodos.

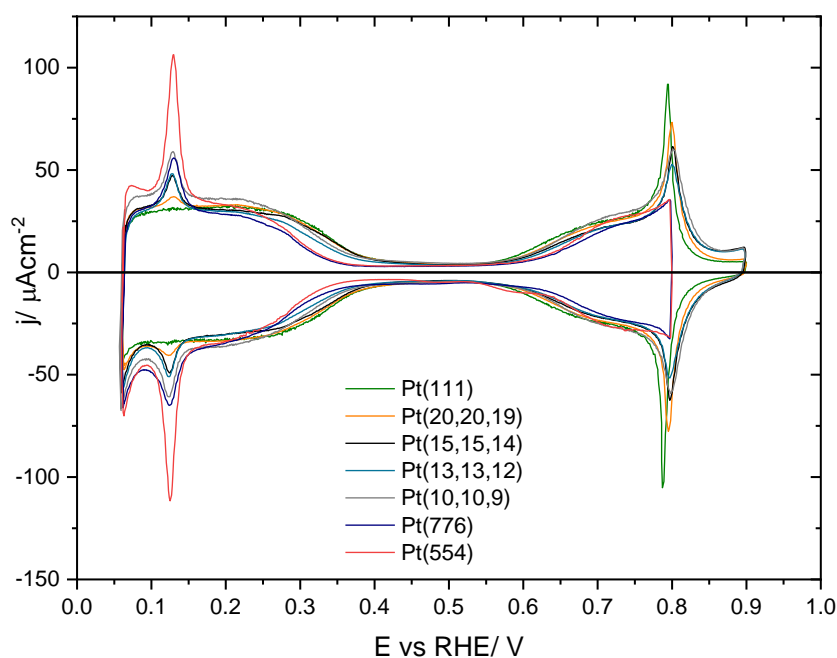


Figura 6-2. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1 M a 50 mV s^{-1} de los electrodos escalonados $\text{Pt}(S)[(n-1)(111)x(110)]$

6.2.2. Transitorias de corriente por formación de la interfase electrificada

Como se ha indicado, la transitoria de corriente medida mientras se forma la interfase proporciona información sobre la carga interfacial entre el electrodo de platino y la disolución al potencial establecido. Las corrientes transitorias registradas, representan el paso de corriente necesario para establecer la carga superficial a ese potencial.

En la Figura 6-3 las transitorias muestran en todos los casos valores negativos, lo que supone que la carga superficial es negativa y que el pzc de la superficie recubierta por CO tiene que estar situado a valores más positivos. Como era de esperar en este caso, la carga disminuye en valor absoluto conforme aumenta el potencial. Integrando la señal obtenida en la cronoamperometría se pueden establecer las curvas densidad de carga frente a potencial de inmersión que se analizarán posteriormente (6.3.1). En todos los casos, el tiempo preciso para la formación de la interfase se encuentra en el orden de los milisegundos. Además, las corrientes se registran hasta alcanzar de nuevo el valor cero para asegurar que la superficie está recubierta por CO y que no hay interferentes como oxígeno disuelto en las disoluciones modificando la medida.

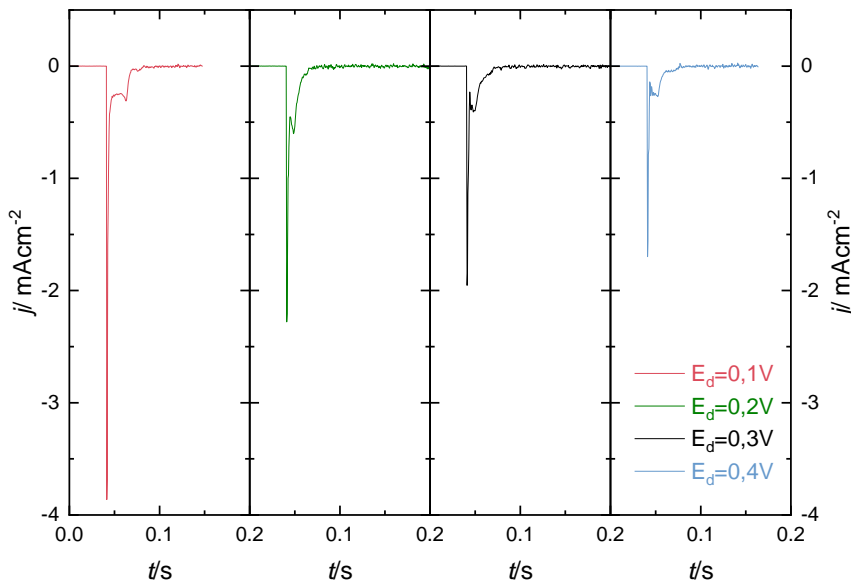


Figura 6-3. Corrientes transitorias medidas al poner en contacto mediante impinging un electrodo de Pt(111) recubierto con CO y una disolución de HClO₄ 0.1 M a diferentes potenciales a los que se produce la dosificación (E_d) 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 V

6.2.3. Oxidación de CO

Tras la formación de la interfase, se registra un voltagrama en la zona de estabilidad de la capa adsorbida (Figura 6-4) para comprobar que el electrodo está recubierto por CO. El CO en las superficies de platino se adsorbe irreversiblemente y la adcapa se mantiene en superficie desde la evolución de hidrógeno hasta un potencial alrededor de 0.4-0.6 V donde comienza su oxidación. La ausencia en esta región de las señales asociadas a la adsorción de hidrógeno permite concluir que la superficie está completamente bloqueada. Además, este voltagrama por integración permitirá estimar la capacidad diferencial de la interfase (6.3.2).

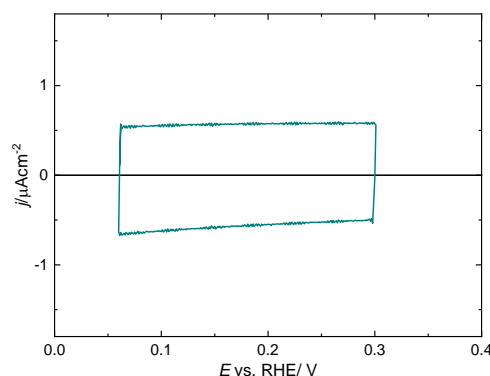
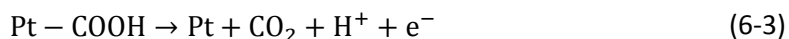
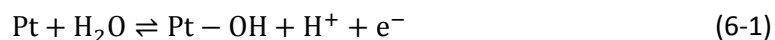


Figura 6-4. Perfil voltamétrico del electrodo Pt(100)/CO en una disolución de HClO₄ 0.1 M a 50 mV s⁻¹

Si se incrementa el potencial superior por encima de 0.4-0.6 V, la adcapa de CO se oxida electroquímicamente a CO₂. Existe cierto consenso sobre sobre el mecanismo que rige la

oxidación del CO, es el denominado mecanismo de Langmuir-Hinshelwood⁴⁻⁶. La etapa limitante del proceso será (6-2), que implica la reacción entre dos especies adsorbidas en superficie (Pt-CO y Pt-OH), de acuerdo con el siguiente mecanismo:



Con el fin de oxidar el CO en superficie se realizan barridos de potencial a velocidades relativamente lentas, en este caso de 20 mV s^{-1} . Esto permite oxidar toda la adcapa en un único barrido, obteniendo en el siguiente ciclo la superficie limpia y ordenada, ya que recupera el perfil característico del electrodo Pt(hkl) en el electrolito soporte (Figura 6-5.).

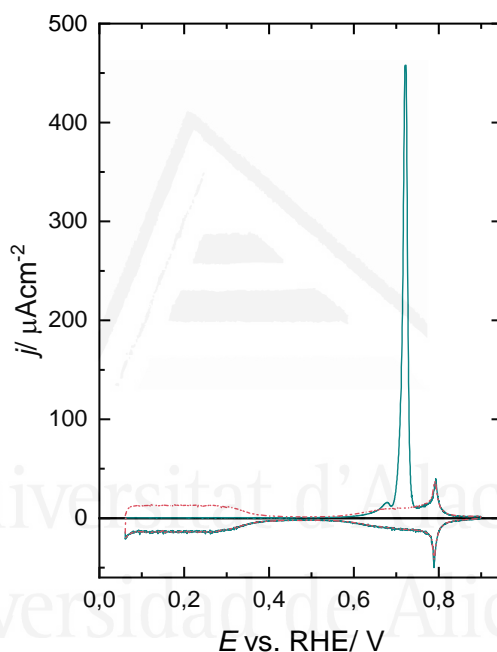


Figura 6-5. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1 M a 20 mV s^{-1} . (a) Primer ciclo con el electrodo Pt(111)/CO. (b) Segundo ciclo Pt(111) tras eliminar la adcapa de CO

En este punto es importante comparar los perfiles voltamétricos obtenidos tras este procedimiento mediante los dos sistemas de enfriamiento empleados, ya que la naturaleza de la atmósfera en la que se realiza el enfriamiento puede alterar la estructura superficial⁷. Esto se comprueba en la Figura 6-6 donde se observan ciertas diferencias en las gráficas obtenidas cuando el pre-tratamiento utilizado es H_2/Ar o CO. En la zona de bajos potenciales, tras la oxidación de la capa de CO adsorbida las voltametrías se solapan en el caso del Pt(111) y Pt(100) independientemente del sistema de enfriamiento empleado. Sin embargo en el caso del Pt(110) el perfil difiere radicalmente (Figura 6-7). El perfil del voltagrama obtenido cuando

el electrodo es enfriado en atmósfera reductora y la capa de CO se adsorbe a potencial controlado se corresponde con el presentado en el apartado (2.2.4.2) así como en la bibliografía. Cuando se realiza en enfriamiento en CO a circuito abierto no solo se incrementa el par de picos a 0.14 V sino que se observan hasta un total de seis picos en el barrido positivo y negativo⁸. Aunque la naturaleza del proceso que lleva a esos cambios no se ha establecido todavía⁹, parece estar claramente relacionado con un orden superficial distinto de la superficie dependiendo del método de enfriamiento y del potencial de formación de la adcapa. Para ahondar en este fenómeno sería necesario disponer de mayor información a nivel estructural empleando técnicas como Rayos X o microscopía. En lo que respecta a las superficies escalonadas, los voltagramas obtenidos tras la oxidación del CO usando los dos pre-tratamientos, presentan el mismo perfil (Figura 6-8).

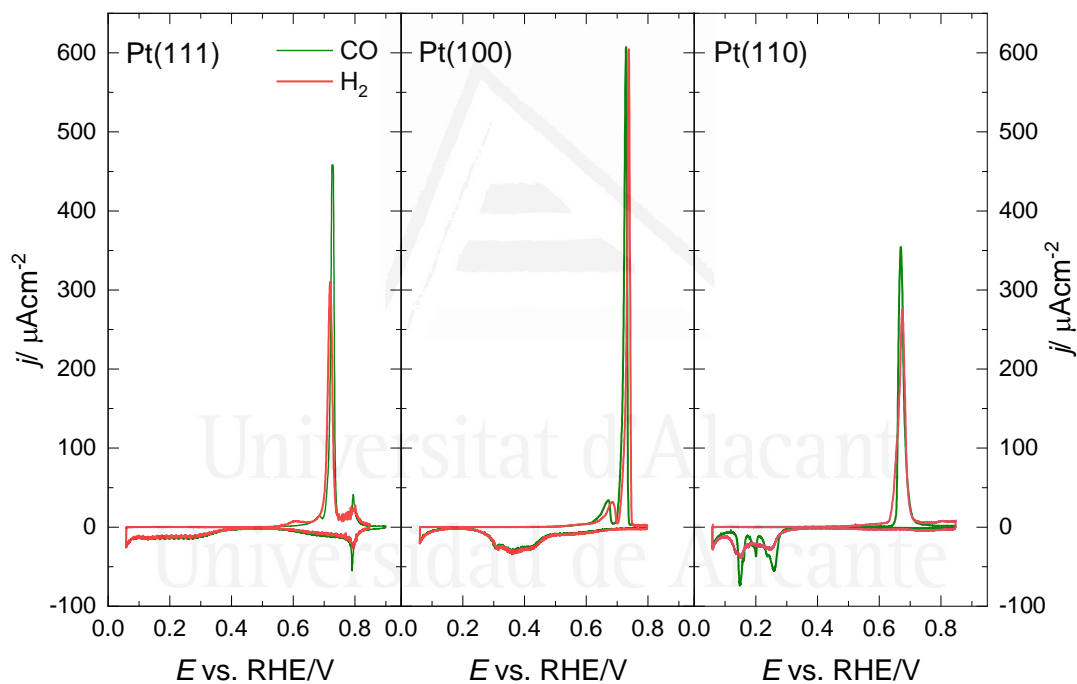


Figura 6-6. Perfiles voltamétricos en HClO_4 0.1 M a 20 mV s^{-1} de la oxidación de CO en los tres planos base de Pt(hkl) enfriados en atmósfera reductora (rojo) y en atmósfera de CO (verde).

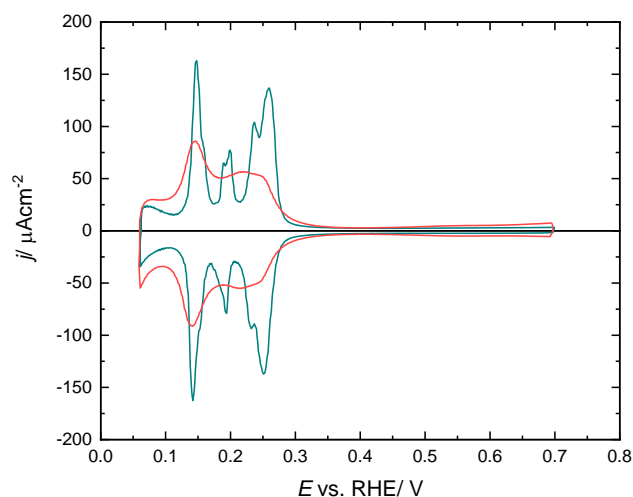


Figura 6-7. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1 M de Pt(110) enfriado en H_2/Ar (rojo) o enfriado en CO (verde)

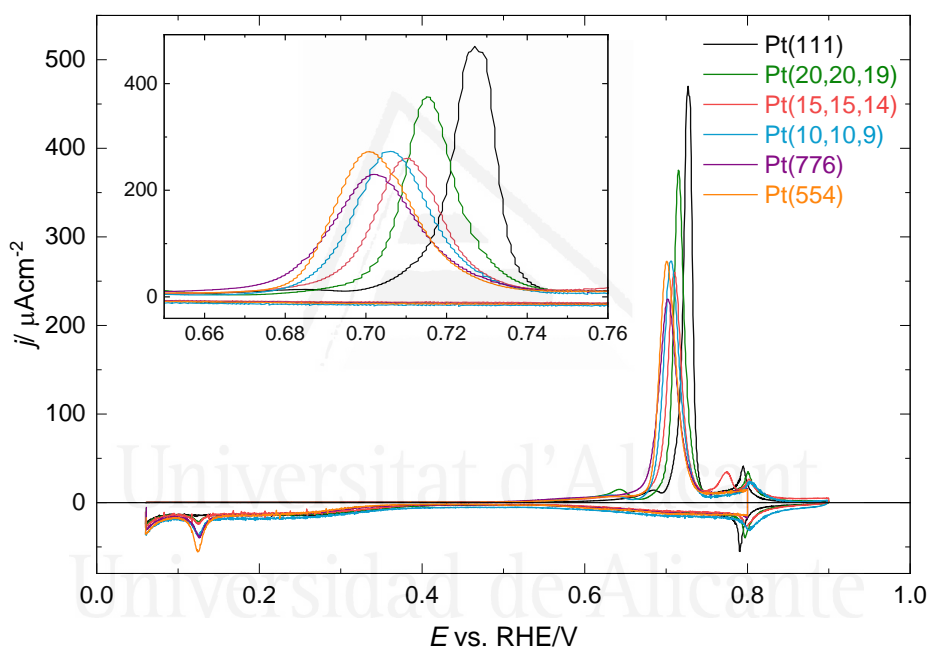


Figura 6-8. Oxidación de CO en HClO_4 0.1 M a 20 mV s^{-1} para las superficies Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]

Estas voltametrías también proporcionan información sobre el proceso de oxidación del CO. La electro-oxidación de la adcapa de CO en medio ácido presenta un perfil característico y conocido¹⁰ con un marcado y único pico de oxidación de CO cuando se enfría en una atmósfera reductora. Para los planos de base, el orden de reactividad obtenido es $\text{Pt}(110) > \text{Pt}(100) > \text{Pt}(111)$ ¹¹⁻¹², independientemente del pretratamiento. Es preciso señalar que para los electrodos de Pt(100) y Pt(111), el potencial del pico de oxidación y su morfología varía ligeramente, dependiendo de la presencia de defectos¹³ y del pre-tratamiento.

Para las superficies escalonadas, el potencial de pico para la oxidación de CO disminuye con la densidad de sitios de escalón¹⁴ (Figura 6-8 (recuadro)). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Lebedeva⁵ en los que los átomos de escalón no solo son sitios activos para la oxidación en estas superficies, sino que existe difusión de CO adsorbido en la terraza hacia los escalones como paso previo a su oxidación. En este estudio, a partir de las transitorias de oxidación de CO, se obtuvo una dependencia lineal de la constante de velocidad de oxidación con la densidad de escalón para las superficies con terrazas (111) y escalón (110). Además, esta dependencia permitió justificar que una superficie (111) ideal de terraza infinita sería incapaz de oxidar CO ya que, la extrapolación de la constante de velocidad a una densidad de escalón cero proporcionaba un resultado despreciable. Por tanto, los defectos o escalones actúan como iniciadores de la reacción.

Este comportamiento de los sitios de escalón es debido a las diferentes propiedades electrónicas que presentan respecto a los de terraza, consecuencia de su menor número de coordinación. La variación de la densidad electrónica en el entorno del escalón produce el denominado efecto Smoluchowski¹⁵ que origina la parte baja del escalón queda cargada negativamente mientras que la parte superior permanezca cargada positivamente (Figura 6-9). Por tanto, la adsorción de CO es más favorable en la parte alta¹⁶⁻¹⁷, aunque sea menos reactivo. En la parte baja la adsorción de CO es menos favorable y es más probable la existencia de defectos en la adcapa de CO que permitan la adsorción de las especies oxigenadas necesarias para la oxidación (OH adsorbido)¹⁸. Dado que la reacción de oxidación de CO únicamente ocurrirá cuando reaccionen estas dos especies (CO y OH) (6-2), en esta zona y no los bordes del escalón se encontrarán los sitios más activos para la oxidación, tal y como reflejan también los resultados espectroscópicos¹⁹. En consecuencia, las moléculas de CO adsorbidas en la parte superior del escalón serán las últimas en oxidarse. El bloqueo selectivo de la parte baja de los sitios de escalón con Bi o Te, ha permitido corroborar esta hipótesis²⁰⁻²¹. En este caso, los picos de oxidación de CO se desplazan a potenciales más positivos. Por tanto, los sitios de escalón presentan un efecto catalítico para esta reacción. Si tanto el escalón como la terraza son decorados con adátomos de Bi el potencial de pico de oxidación se desplaza negativamente al aumentar la densidad de escalón por lo que la longitud de la terraza (111) también podría afectar en cierta medida²².

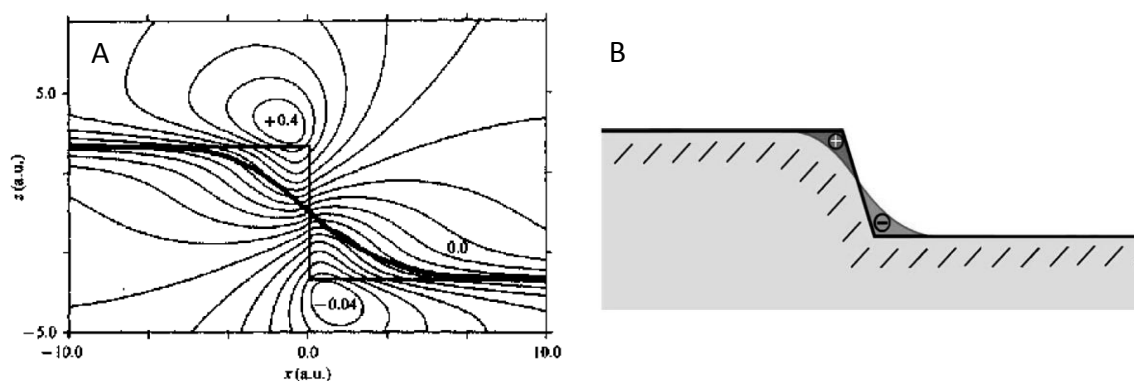


Figura 6-9. a) Potencial electrostático cerca del escalón. (Reproducido de Thomson & Huntington 1982). b) Representación de la densidad electrónica sobre el escalón y de los dipolos resultantes. Reproducido de ²³

Pero además del efecto en la actividad catalítica también se puede visualizar en el perfil voltamétrico. Cuando el CO adsorbido en superficie de los planos base de platino se oxida, suele generar un único pico en disoluciones ácidas¹² aunque en algunos casos es posible también apreciar un pre-pico^{14, 24-25}. En la Figura 6-10 se observa una ampliación de la zona del pre-pico en el perfil de oxidación de las superficies escalonadas al ser enfriadas en atmósfera de CO tras el tratamiento térmico. En este caso no solo se aprecia esta señal sino también su desplazamiento hacia potenciales más negativos hasta su desaparición conforme se incrementa la densidad de sitios de escalón. La presencia de este pre-pico puede estar relacionada con las distintas estructuras de la adcapa de CO en disoluciones acuosas. En ausencia de CO en disolución la capa estable sobre el electrodo de Pt(111) presenta la estructura $((\sqrt{19} \times \sqrt{19}) R23.4^0 - 13CO)$, a la que le corresponde un valor de recubrimiento de 0.68 (Figura 6-11b). Sin embargo, en presencia de CO en disolución²⁶, la adcapa saturada de CO presenta una estructura de $((2 \times 2)-3CO)$ y un recubrimiento de 0.75 (Figura 6-11a). La transformación entre las dos estructuras es un proceso lento que tiene lugar a potenciales cercanos a la oxidación y que además está catalizado por la presencia de escalones. Al calcular los valores de recubrimiento, determinados usando los criterios de corrección de carga establecidos²⁷, oscilaban entre 0.68 y 0.75, lo que parece indicar que probablemente la adcapa de CO tenga una estructura mixta. La presencia del pre-pico en estos electrodos señalaría la transformación de la estructura $((2 \times 2)-3CO)$, que ha sobrevivido al proceso de transferencia desde el recipiente donde se pone en contacto con CO hasta la célula, hacia la estructura de $((\sqrt{19} \times \sqrt{19}) R23.4^0 - 13CO)$. En FTIR^{25, 28-29} se observó la existencia de un rápido equilibrio entre las moléculas de CO en superficie y disolución hace que este recubrimiento varíe.

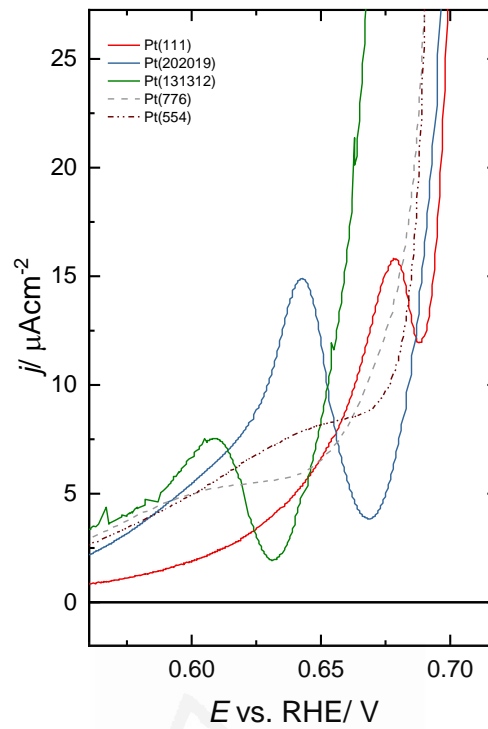


Figura 6-10. Ampliación del perfil voltamétrico de oxidación de CO en HClO₄ 0.1 M a 20 mV s⁻¹ para las superficies Pt(S)[(n-1)(111)x(110)].

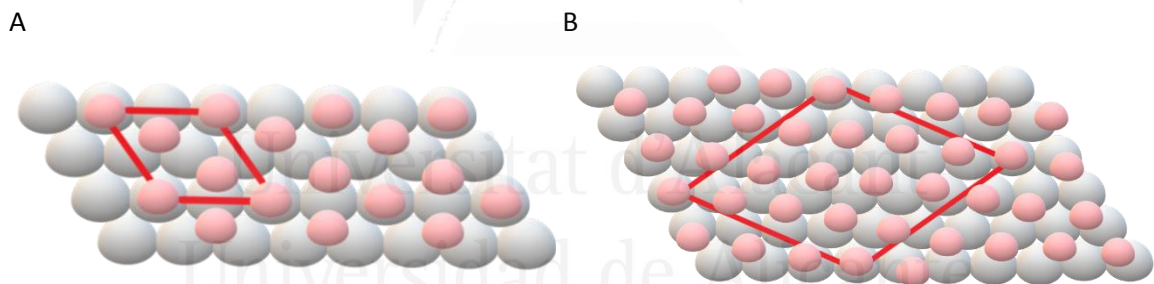


Figura 6-11. Recubrimiento CO en superficies de platino. A) Estructura (2x2)-3CO
 B) ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$) R23.4⁰ - 13CO

6.3. Discusión

Cálculo de potencial de carga cero para las superficies recubiertas con CO

6.3.1. Planos base de electrodos monocristalinos

Integrando el valor de las transitorias de corriente obtenidas durante la formación del menisco en la superficie del electrodo se obtienen las densidades de carga correspondientes. Este valor hace referencia a la carga que posee el electrodo de Pt(hkl) recubierto con CO en una disolución HClO_4 0.1 M a potencial controlado de inmersión. Si se representan los valores calculados se obtiene la Figura 6-12. Como se puede observar, los valores, dentro del margen de error, siguen un comportamiento lineal. Si la línea de regresión se extrapola hasta un valor de densidad de carga cero, el resultado obtenido es de 1.05 V en el caso del Pt(111), 0.91 V para el Pt(100) y 0.79 V para el Pt(110). El único valor calculado en la literatura es el correspondiente a Pt(111). Weaver³⁰ estimó que el valor del pzc de una interfase disolución-Pt(111)/CO era de 1.0 ± 0.2 V, mientras que Cuesta³¹ utilizando un procedimiento similar al realizado en este trabajo alcanzó un valor de 1.10 ± 0.4 V. Ambos datos se aproximan al resultado obtenido para este electrodo. Dado que la superficie Pt(hkl)/CO no presenta carga antes de formar la interfase es posible suponer que en el valor de potencial extrapolado la transitoria sería cero y que por ello, no existiría exceso de carga en la superficie electródica, o lo que es lo mismo, este potencial correspondería al potencial de carga cero (pzc).

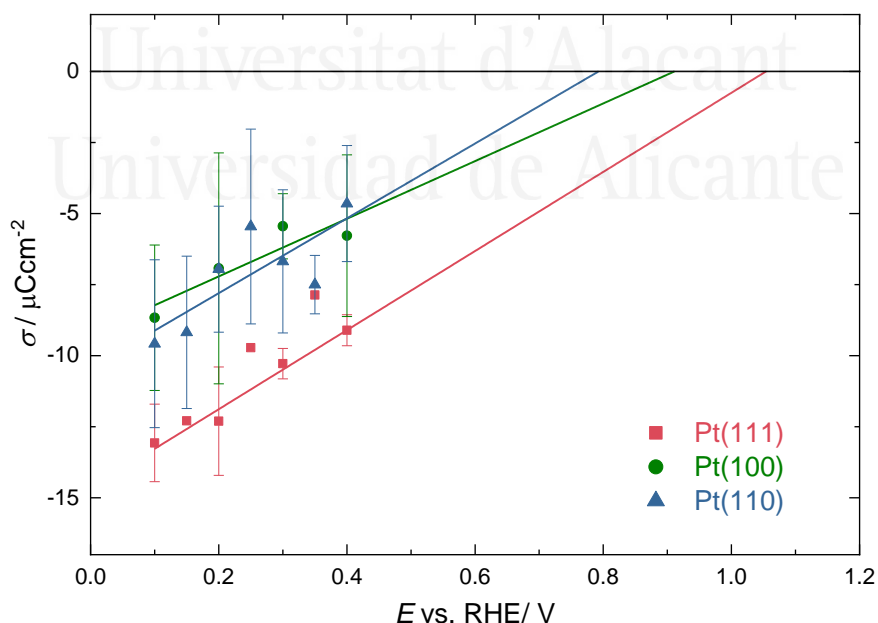


Figura 6-12. Densidades de carga obtenidas durante la formación de la interfase a potencial controlado entre el electrodo Pt(hkl)/CO y una disolución de HClO_4 0.1 M

El pzc es una magnitud física importante de la superficie ya que este valor puede relacionar a la función de trabajo de un metal en ultra alto vacío (UHV) mediante la ecuación de Trasatti³² (6-4):

$$E = \frac{\phi}{e} + \delta_{\chi^M} + g^S(\text{dip}) + g_S^M(\text{dip}) - E_{\text{abs}}(\text{ref}) \quad (6-4)$$

donde ϕ es la función de trabajo del metal, e es la carga del electrón, δ_{χ^M} se corresponde con la perturbación que sufren los dipolos de la superficie metálica debido a la disolución que los rodea al pzc, $g^S(\text{dip})$ es el componente del potencial superficial debido a la orientación de los dipolos de la disolución, $g_S^M(\text{dip})$ es la contribución debida a las cargas asociadas al exceso de carga en la superficie y a la carga iónica adicional de la doble capa y $E_{\text{abs}}(\text{ref})$ es el potencial absoluto de la escala SHE cuyo valor oscila entre 4.4 hasta 4.8. Cuando $E=E_{\text{pzc}}$ el valor de $g_S^M(\text{dip})$ se anula ya que, en ausencia de adsorción específica, no existe carga libre en la superficie y se obtiene la ecuación (6-5)

$$E_{\text{pzc}} = \frac{\phi}{e} + \left[\delta_{\chi_0^M} - g^{\text{H}_2\text{O}}(\text{dip})_0 \right] - E_{\text{abs}}(\text{ref}) \quad (6-5)$$

En este caso, se puede suponer que $\left[\delta_{\chi_0^M} - g^{\text{H}_2\text{O}}(\text{dip})_0 \right]$ presenta un valor muy pequeño ya que ambos términos son semejantes entre ellos, y poco dependientes de la estructura superficial del electrodo, por lo que se podrá determinar la relación entre la función de trabajo y el potencial de carga cero libre. Ambos parámetros dependen del ordenamiento superficial. Los valores de la función de trabajo reflejados en la literatura son de 5.93 eV para el Pt(111)³³, 5.84 eV en el caso del Pt(100)³³ y 5.67³⁴ eV para el Pt(110). Asumiendo que la diferencia entre la función de trabajo para el electrodo Pt(111)/CO y Pt(111) es muy pequeña³¹, se puede asumir que la función de trabajo del resto de superficies con CO son iguales a los medidos en ausencia de la capa de CO (Tabla 1).

Tabla 1. Valores e incrementos de la función de trabajo y de los potenciales pzc para los tres planos base

ϕ (eV)		$\Delta\phi$	E_{pzc} (V)		ΔE
Pt(100)	5.84 eV	$\phi(111) - \phi(100) = 0.09$ eV	Pt(100)	0.91 V	$E_{\text{pzc}}(111) - E_{\text{pzc}}(100) = 0.14$ V
Pt(111)	5.93 eV		Pt(111)	1.05 V	
Pt(110)	5.67 eV	$\phi(111) - \phi(110) = 0.26$ eV	Pt(110)	0.79 V	$E_{\text{pzc}}(111) - E_{\text{pzc}}(110) = 0.26$ V

Los órdenes de magnitud obtenidos para los incrementos de ambos parámetros son equivalentes lo que podría ratificar la validez de los resultados. También es necesario tener en cuenta la dificultad en la medida de la función de trabajo en UHV y la existencia de ciertos errores cualitativos³³ de hasta ± 200 mV³¹.

Otra posible forma de comprobar la concordancia de los resultados se representa la Figura 6-13. En ésta se aprecia el voltagrama entre 0.06 V y el E_{pzc} de un electrodo Pt(111) cubierto con una adcapa de CO en una disolución de HClO₄ 0.1 M. También se representan las cargas integradas a partir de las corrientes transitorias a los diferentes potenciales de dosificación. Finalmente se incluye la curva de densidad de carga frente a potencial obtenida integrando la voltametría de la superficie bloqueada con CO, tomando como constante de integración la carga de la transitoria medida a 0.1 V.

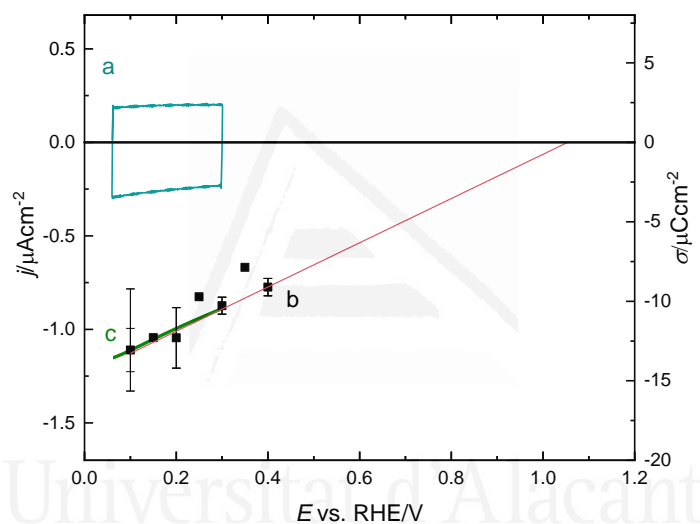


Figura 6-13. a) Voltagrama entre 0.06 V y el E_{pzc} de un electrodo Pt(111)/CO en HClO₄ 0.1 M. b) Representación de las cargas integradas a partir de las corrientes transitorias a los diferentes potenciales de dosificación y su línea de regresión extrapolada (trazo rojo). c) Curva de densidad de carga frente a potencial obtenida integrando la voltametría de la superficie Pt(111)/CO (trazo verde).

Como se puede observar, la recta obtenida por integración del voltagrama se encuentra en concordancia con los valores obtenidos para integración de las transitorias de corriente haciendo consistentes los resultados obtenidos. Además, la integración de esta doble capa permite obtener los valores de capacitancia de la interfase Pt(111)/CO-disolución. En la literatura este valor de la capacidad diferencial a pH=1 oscila entre 14^{35} y 15^{30-31} μFcm^{-2} y es un valor muy próximo al obtenido experimentalmente.

Tabla 2. Valores integrados de capacidad diferencial para los diferentes electrodos

	Pt(111)	Pt(100)	Pt(110)	Pt(15 15 14)	Pt(13 13 12)
C_{CO} (μFcm^{-2})	13 ± 1	14 ± 5	16 ± 0	14 ± 1	15 ± 3

Procediendo de la misma forma para el resto de orientaciones de planos base se obtiene:

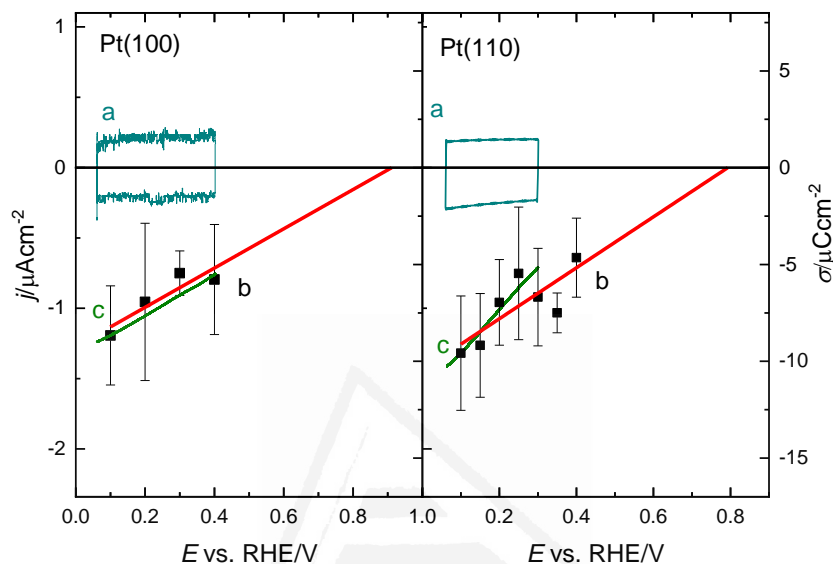


Figura 6-14. a) Voltagrama entre 0.06 V y el E_{pzc} de un electrodo Pt(hkl)/CO en $HClO_4$ 0.1 M. b) Representación de las cargas integradas a partir de las corrientes transitorias a los diferentes potenciales de dosificación y su línea de regresión extrapolada (trazo rojo). c) Curva de densidad de carga frente a potencial obtenida integrando la voltametría de la superficie Pt(hkl)/CO. Para Pt(100) y Pt(110) (trazo verde).

Al igual que ocurría en el caso del Pt(111) se puede observar una buena correlación de los resultados para el Pt(100) aunque no es tan ajustada en el caso del Pt(110), probablemente asociado con la variabilidad de la superficie con el tratamiento.

Una vez analizado el valor del potencial de carga cero y su validez, a partir de los datos obtenidos también será posible el cálculo del valor del potencial de carga cero total (pztc). Tal y como se comentó en el apartado (2.2.4) el valor del pztc se obtiene a partir de la medida del desplazamiento de CO en función de la ecuación (2-17):

$$q(E) = \left(q_f^{CO}(E_{dis}) - q_{dis}(E_{dis}) \right) + \int_{E_{dis}}^E \frac{j}{v} dE \quad (2-17)$$

La constante de integración empleada para el Pt(111) será de $140 \mu\text{Ccm}^{-236}$ obtenida a partir de los datos de desplazamiento a 0.1 V. Para llevar a cabo la corrección y el cálculo del pztc se emplea un valor para la capacidad diferencial de $13.1 \mu\text{F cm}^{-2}$ que se corresponderá con el valor de la integral de carga al potencial de dosificación 0.1 V. Este valor, dentro de los márgenes de error de la medida, es idéntico al obtenido por Weaver³⁰ para la interfase Pt(111)/CO-disolución a 0.1 V.

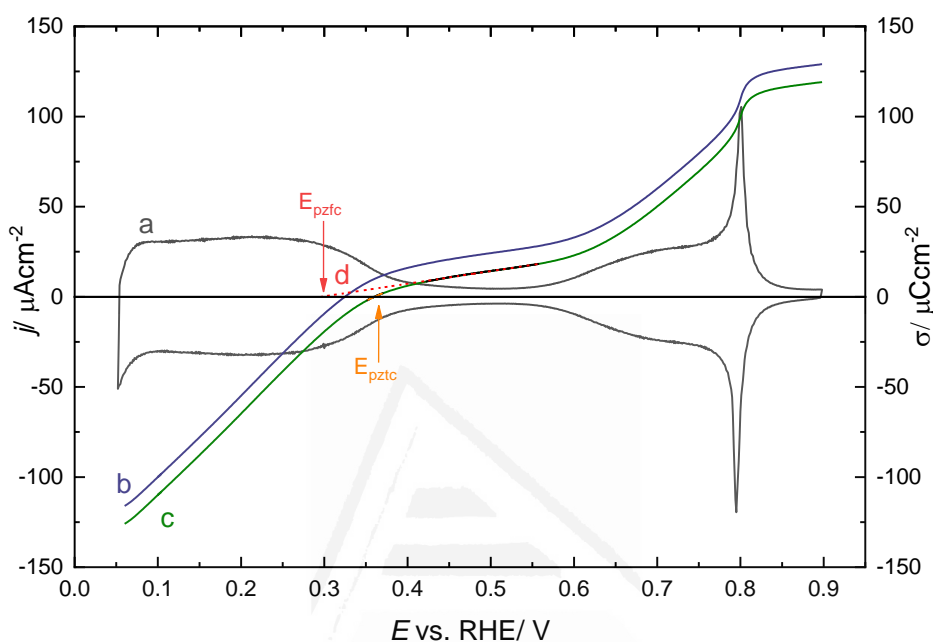


Figura 6-15. Voltametría cíclica en HClO_4 0.1 M de Pt(111). a) VC a 50 mV s^{-1} . b) Curvas de densidad de carga frente a potencial no corregidas obtenidas utilizando la medida de desplazamiento de carga de CO a 0.1 V. c) Curvas densidad de corriente potencial corregidas considerando $E_{\text{pzc CO}} = 1 \text{ V}$. d) Extrapolación de considerando la C_{dl} constante e igual a 14 y $13.1 \mu\text{F cm}^{-2}$

El valor obtenido experimentalmente para el pztc para el Pt(111) usando una capacidad diferencial de $13.1 \mu\text{F cm}^{-2}$ es de $E_{\text{pztc}} = 0.301 \text{ V}$, mientras que con el valor calculado en la bibliografía para una capacidad diferencial de $14 \mu\text{F cm}^{-2}$ es de 0.343 V ³⁵. Los resultados obtenidos son bastante aproximados a los tabulados.

Finalmente, se puede llevar a cabo otro análisis para observar si las condiciones en la formación de la adcapa de CO tienen repercusión en el valor obtenido para el potencial de carga cero (Figura 6-16).

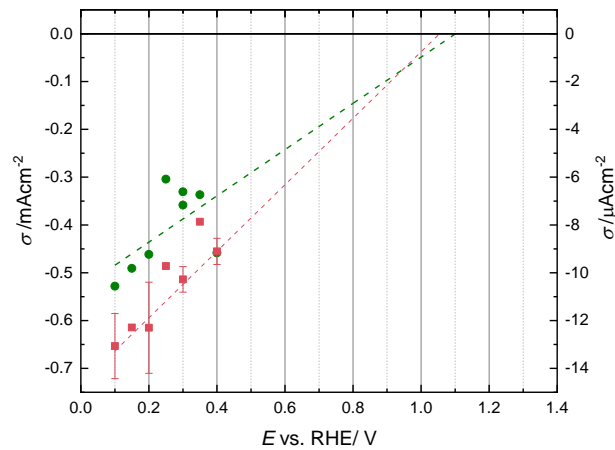


Figura 6-16. Representación de densidad de carga frente a potencial con el electrodo enfriado en CO (■) y en atmósfera reductora (●).

Se puede observar como en ambos casos a pesar de emplear diferentes sistemas de enfriamiento y formar la adcapa en un caso a circuito abierto y en el otro a potencial controlado se obtienen valores muy similares. En el caso de enfriamiento con CO el potencial es de 1.05 V y con atmósfera reductora 1.1 V para el electrodo Pt(111).

6.3.2. Superficies escalonadas Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]

Integrando la transitoria de carga para superficies escalonadas se obtiene la Figura 6-17. Extrapolando las rectas de regresión permitirá conocer los valores del potencial de carga cero para los electrodos recubiertos con CO, tal y como se ha realizado en el apartado anterior.

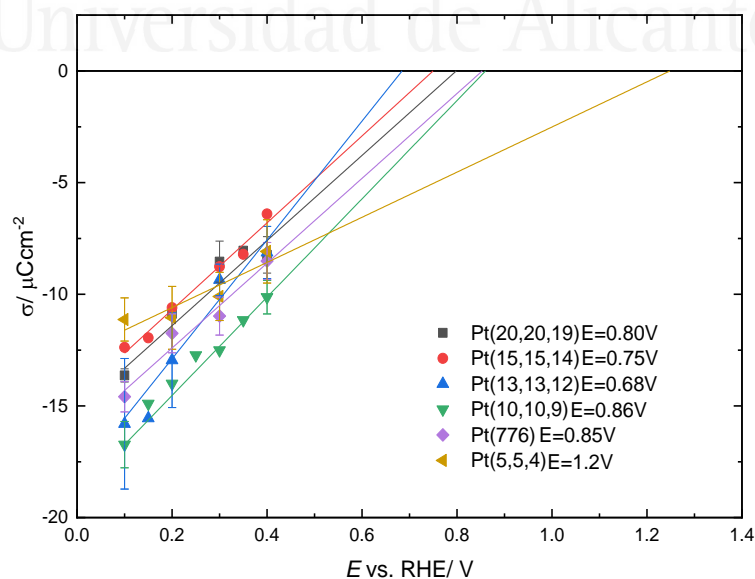


Figura 6-17. Densidades de carga frente a potencial de dosificación para Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]/CO en HClO₄ 0.1 M

Para este tipo de superficies escalonadas denominadas $M(S)[(n-1)(111)x(110)]$ o $M(S)[n(111)x(111)]$ es importante relacionar los resultados obtenidos con la densidad de sitio de escalón, que se puede determinar mediante la ecuación (6-6)

$$N = \frac{2}{\sqrt{3}d} \frac{1}{(n - 2/3)} \tag{6-6}$$

donde d es el diámetro de átomo de platino ($d=2.77 \cdot 10^{-8}$ cm) y n es número de átomos de terraza. Los resultados obtenidos se condensan en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de potencial de pzc y densidad de escalón para los electrodos de $Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]/CO$

	Pt(20 20 19)	Pt(15 15 14)	Pt(13 13 12)	Pt(776)	Pt(554)
E_{pzc} (V)	0.86	0.75	0.68	0.85	1.2
n	40	30	26	14	10
N (10^{-6} cm^{-1})	1.06	1.42	1.64	3.12	4.46

Representan los potenciales frente a la densidad de escalón se pueden distinguir dos comportamientos diferenciados (Figura 6-18). En los electrodos con terrazas largas, de más de 20 átomos de longitud, existe una buena correlación lineal ya el valor del potencial disminuye conforme aumenta la densidad de escalón. Este comportamiento se corresponde con los valores obtenidos en la literatura donde el valor del potencial de carga cero total disminuye linealmente con una densidad de escalones (110) para una de longitud de terraza mayor o igual a $5^{20, 37-38}$. Esta tendencia en la disminución del pztc con el incremento de la densidad de escalón se debe al denominado efecto Smoluchowski¹⁵.

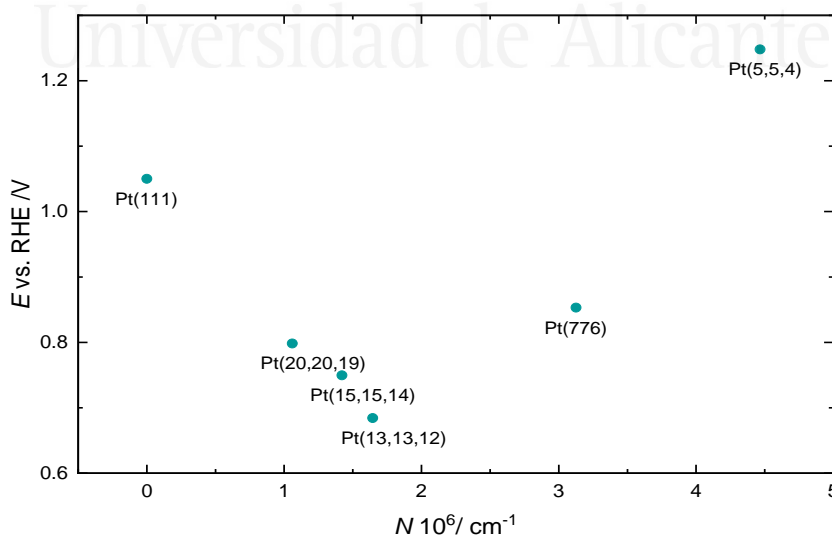


Figura 6-18. Representación de los potenciales de carga cero de la interfase entre la disolución de $HClO_4$ 0.1 M y los electrodos escalonados $Pt(S)[(n-1)(111)x(110)]$ recubiertos con CO

Sin embargo, en este caso, cuando la densidad de escalón se incrementa y la longitud de la terraza disminuye ($n < 15$ átomos), aparece otra tendencia en la Figura 6-18 por la cual el valor del potencial de carga cero se incrementa²⁰. Por tanto, en superficies con una alta densidad de escalón se observa un cambio en la tendencia del potencial opuesto al esperado debido al efecto Smoluchowski tal y como se había observado anteriormente²⁰ en superficies con simetría de escalón (110) y (100) aunque en el segundo tipo la densidad de escalón a la cual se invierte es menor.

6.4. Conclusiones

Se ha calculado la carga total de un electrodo de Pt(hkl) recubierto con CO en una disolución HClO_4 0.1 M. A partir de estos valores se ha podido establecer el valor de potencial el de carga cero (pzc) de los electrodos. Para el Pt(111) el resultado obtenido es de 1.05 V, mientras que 0.91 V y 0.79 V son los valores alcanzados para Pt(100) y Pt(110). Gracias a la relación establecida entre esta variable y la función de trabajo se han comparado los órdenes de magnitud de los incrementos para los planos base respecto al Pt(111) obteniendo resultados semejantes.

En el caso de las superficies escalonadas existen dos tendencias en el valor del potencial de carga cero en función de la densidad de escalón. Para electrodos con $n > 20$ el pzc disminuye linealmente conforme disminuye la longitud de la terraza. Para superficies con $n < 15$ el potencial se incrementa con la densidad de escalón.

También se observan diferencias en los perfiles voltamétricos de oxidación cuando la adsorción de CO se realiza a circuito abierto o a potencial controlado. A potenciales bajos para los electrodos de la zona $[\bar{1}\bar{1}0]$ se observa un pre-pico para las superficies con baja densidad de escalón cuando se enfría a circuito abierto en CO. Cuando el enfriamiento se produce en atmósfera reductora estas señales serán más pequeñas o inexistentes. Además en el caso del Pt(110) el perfil voltamétrico del blanco diverge abruptamente en función del enfriamiento empleado. Aun así el potencial de carga cero no se ve afectado ya que en ambos casos de obtiene un valor muy similar.

6.5. Bibliografía

1. Climent, V.; Feliu, J. M., Thirty Years of Platinum Single Crystal Electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1297-1315.
2. Korzeniewski, C.; Climent, V.; Feliu, J. M., Electrochemistry at Platinum Single Crystal Electrodes. *Electroanal Chem* **2012**, *24*, 75-169.
3. Clavilier, J.; Elachi, K.; Rodes, A., In Situ Probing of Step and Terrace Sites on Pt(S)-N(111)X(111) Electrodes. *Chemical Physics* **1990**, *141*, 1-14.
4. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A., Mechanism and Kinetics of the Electrochemical Co Adlayer Oxidation on Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524*, 242-251.
5. Lebedeva, N. P.; Koper, M. T. M.; Feliu, J. M.; van Santen, R. A., Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Mechanism and Kinetics of Co Adlayer Oxidation on Stepped Platinum Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12938-12947.
6. Lai, S. C. S.; Lebedeva, N. P.; Housmans, T. H. M.; Koper, M. T. M., Mechanisms of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-Crystal Electrodes. *Topics in Catalysis* **2007**, *46*, 320-333.
7. Herrero, E.; Orts, J. M.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Study of the Surface Structure of Pt(10,10,9) and Pt(11,10,10) Electrodes Prepared under Different Cooling Conditions. *Surf. Sci.* **1999**, *440*, 259-270.
8. Attard, G. A.; Brew, A., Cyclic Voltammetry and Oxygen Reduction Activity of the Pt(1 1 0)-(1 × 1) Surface. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *747*, 123-129.
9. Attard, G. A.; Hunter, K.; Wright, E.; Sharman, J.; Martínez-Hincapié, R.; Feliu, J. M., The Voltammetry of Surfaces Vicinal to Pt{110}: Structural Complexity Simplified by Co Cooling. *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *793*, 137-146.
10. Farias, M. J. S.; Cheuquepan, W.; Tanaka, A. A.; Feliu, J. M., Requirement of Initial Long-Range Substrate Structure in Unusual Co Pre-Oxidation on Pt(111) Electrodes. *Electrochem. Commun.* **2018**, *97*, 60-63.
11. Herrero, E.; Alvarez, B.; Feliu, J. M.; Blais, S.; Radovic-Hrapovic, Z.; Jerkiewicz, G., Temperature Dependence of the Coads Oxidation Process on Pt(111) Pt(100), and Pt(110) Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 139-149.
12. Herrero, E.; Feliu, J. M., Kinetics at Single Crystal Electrodes. In *Electrochemical Science for a Sustainable Society: A Tribute to John O'm Bockris*, Uosaki, K., Ed. Springer International Publishing: Cham, 2017; pp 113-146.

13. Angelucci, C. A.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Modeling Co Oxidation on Pt(111) Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14154-14163.
14. Farias, M. J. S.; Camara, G. A.; Feliu, J. M., Understanding the Co Preoxidation and the Intrinsic Catalytic Activity of Step Sites in Stepped Pt Surfaces in Acidic Medium. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 20272-20282.
15. Smoluchowski, R., Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals. *Physical Review* **1941**, *60*, 661-674.
16. Buso-Rogero, C.; Herrero, E.; Bandlow, J.; Comas-Vives, A.; Jacob, T., Co Oxidation on Stepped-Pt(111) under Electrochemical Conditions: Insights from Theory and Experiment. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18671-18677.
17. Ferre-Vilaplana, A.; Gisbert, R.; Herrero, E., On the Electrochemical Properties of Platinum Stepped Surfaces Vicinal to the (100) Pole. A Computational Study. *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 666-673.
18. Herrero, E.; Climent, V.; Feliu, J. M., On the Different Adsorption Behavior of Bismuth, Sulfur, Selenium and Tellurium on a Pt(775) Stepped Surface. *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 636-640.
19. Lebedeva, N. P.; Rodes, A.; Feliu, J. M.; Koper, M. T. M.; van Santen, R. A., Role of Crystalline Defects in Electrocatalysis: Co Adsorption and Oxidation on Stepped Platinum Electrodes as Studied by in Situ Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9863-9872.
20. Chen, Q. S.; Berna, A.; Climent, V.; Sun, S. G.; Feliu, J. M., Specific Reactivity of Step Sites Towards Co Adsorption and Oxidation on Platinum Single Crystals Vicinal to Pt(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11407-11416.
21. Climent, V.; Herrero, E.; Feliu, J. M., Positive Shift of the Potential of Zero Total Charge of Stepped Pt(111) Electrodes Decorated by Irreversibly Adsorbed Bismuth. *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 590-594.
22. Climent, V.; Attard, G. A.; Feliu, J. M., Potential of Zero Charge of Platinum Stepped Surfaces: A Combined Approach of Co Charge Displacement and N₂O Reduction. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 67-74.
23. Feliu, J. M.; Herrero, E.; Climent, V., Electrocatalytic Properties of Stepped Surfaces. In *Catalysis in Electrochemistry*, Santos, E.; Schmickler, W., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; pp 127-163.
24. Markovic, N. M.; Grgur, B. N.; Lucas, C. A.; Ross, P. N., Electrooxidation of Co and H₂/Co Mixtures on Pt(111) in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 487-495.

25. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C., Potential Dependence of the Saturation Co Coverage of Pt Electrodes: The Origin of the Pre-Peak in Co-Stripping Voltammograms. Part 1: Pt(1 1 1). *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *579*, 1-12.
 26. Rodes, A.; Gómez, R.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J., Sensitivity of Compressed Carbon Monoxide Adlayers on Platinum(III) Electrodes to Long-Range Substrate Structure: Influence of Monoatomic Steps. *Langmuir* **2000**, *16*, 811-816.
 27. Gómez, R.; Feliu, J. M.; Aldaz, A.; Weaver, M. J., Validity of Double-Layer Charge-Corrected Voltammetry for Assaying Carbon Monoxide Coverages on Ordered Transition Metals: Comparisons with Adlayer Structures in Electrochemical and Ultrahigh Vacuum Environments. *Surf. Sci.* **1998**, *410*, 48-61.
 28. López-Cudero, A.; Cuesta, A.; Gutiérrez, C., Potential Dependence of the Saturation Co Coverage of Pt Electrodes: The Origin of the Pre-Peak in Co-Stripping Voltammograms. Part 2: Pt(1 0 0). *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 204-216.
 29. Cuesta, A.; Couto, A.; Rincón, A.; Pérez, M. C.; López-Cudero, A.; Gutiérrez, C., Potential Dependence of the Saturation Co Coverage of Pt Electrodes: The Origin of the Pre-Peak in Co-Stripping Voltammograms. Part 3: Pt(Poly). *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 184-195.
 30. Weaver, M. J., Potentials of Zero Charge for Platinum(111)-Aqueous Interfaces: A Combined Assessment from in-Situ and Ultrahigh-Vacuum Measurements. *Langmuir* **1998**, *14*, 3932-3936.
 31. Cuesta, A., Measurement of the Surface Charge Density of Co-Saturated Pt(111) Electrodes as a Function of Potential: The Potential of Zero Charge of Pt(111). *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 11-22.
 32. Trasatti, S., The Work Function in Electrochemistry. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Gerischer, H.; Tobias, C. W., Eds. Wiley: New York, 1977; Vol. 10, pp 213-321.
 33. Nieuwenhuys, B. E.; Sachtler, W. M. H., Crystal Face Specificity of Nitrogen Adsorption on a Platinum Field Emission Tip. *Surface Science* **1973**, *34*, 317-336.
 34. Rotermund, H. H.; Jakubith, S.; Kubala, S.; von-Oertzen, A.; Ertl, G., Investigation of Surfaces by Scanning Photoemission Microscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1990**, *52*, 811-819.
 35. Rizo, R.; Sitta, E.; Herrero, E.; Climent, V.; Feliu, J. M., Towards the Understanding of the Interfacial Ph Scale at Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **2015**, *162*, 138-145.
 36. Alvarez-Ruiz, B.; Gómez, R.; Orts, J. M.; Feliu, J. M., Role of the Metal and Surface Structure in the Electro-Oxidation of Hydrazine in Acidic Media. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, D35-D45.
-

37. Gómez, R.; Climent, V.; Feliu, J. M.; Weaver, M. J., Dependence of the Potential of Zero Charge of Stepped Platinum (111) Electrodes on the Oriented Step-Edge Density: Electrochemical Implications and Comparison with Work Function Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 597-605.
38. Climent, V.; Gómez, R.; Feliu, J. M., Effect of Increasing Amount of Steps on the Potential of Zero Total Charge of Pt(111) Electrodes. *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 629-637.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo VII

Electrooxidación de CO con electrodos monocristalinos de Au

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 7. Electrooxidación de CO con electrodos monocristalinos de oro

Se ha estudiado la electrooxidación de monóxido de carbono en electrodos monocristalinos de oro mediante la técnica de impinging jet system. Las medidas se han realizado en HClO_4 y a diferentes pH ácidos mediante mezclas con tampón fluoruro (NaF/HClO_4).

Este capítulo proporciona una caracterización de la cinética de la electrooxidación de CO.

7.1. Procedimiento experimental para estudiar la oxidación de CO

Los estudios de oxidación del CO desarrollados en la bibliografía generalmente se realizan mediante electrodos rotatorios para garantizar un aporte continuo de especie electroactiva, ya que es necesaria la presencia de CO en disolución para estudiar su electrooxidación. En equilibrio con este CO disuelto habrá una fracción de CO en estado gaseoso en el interior de la celda electroquímica que, tiende a difundir rápidamente hacia la disolución del menisco produciendo una corriente de oxidación adicional en la medida. A fin de evitar esta atmósfera de CO se han buscado diferentes alternativas aunque, a día de hoy, cada una de ellas presenta alguna deficiencia. Una primera opción, por ejemplo, fue recubrir el electrodo con un disco de teflón, aunque al analizar este procedimiento se observó que podría influir o dañar la estructura de los monocristales. También se probó mediante un flujo de argón en la celda durante la medida. No obstante, si el flujo no es el correcto podría disminuir la concentración de CO disuelto alterando su electroactividad. El uso del sistema de impinging presenta ventajas en este aspecto ya que la dosificación de la disolución saturada en CO directamente sobre la superficie electródica evita estas corrientes adicionales. Además posibilita que la formación del menisco sea rápida y a potencial controlado, lo que permite evitar las especies de CO que quimisorben sobre la superficie inhibiendo la electrooxidación del CO^{1-2} a bajos potenciales.

La escala empleada en la comparación es la del electrodo reversible de hidrógeno (RHE) ya que resulta independiente del pH para esta reacción. En algunos casos la medida se ha realizado con electrodo de referencia de Ag/AgCl sobre todo en presencia de HF, ya que muestra mayor estabilidad en la medida. En estos casos, el potencial se ha referido frente a la escala RHE.

En medio ácido, la reacción de oxidación del CO tiene lugar a altos sobrepotenciales^{1, 3-5} debido a la débil energía de adsorción del CO sobre el oro. En medio alcalino esta reacción sobre los

electrodos de oro presenta un menor sobrepotencial⁶⁻⁷ (0.5 V), valor que es incluso más bajo que el registrado en los electrodos de platino^{1,4}.

7.2. Resultados

7.2.1. Comportamiento voltamétrico de los electrodos empleados

En este procedimiento se emplearon como electrodos los planos base cuya voltametría en ácido perclórico (Figura 7-1a) fue descrita en el apartado (2.2.3). En este procedimiento también se utilizaron las siguientes superficies monocristalinas escalonas de oro:

Zona cristalográfica	Índice de Miller	Notación LJS
$[\bar{1}\bar{1}1]$	Au(331)	Au(S)[1(111)x(110)] ~ Au(S)[2(111)x(111)] Au(S)[2(110)x(111)]
$[0\bar{1}\bar{1}]$	Au(311)	Au(S)[2(111)x(100)] - Au(S)[2(100)x(111)]
$[00\bar{1}]$	Au(210)	Au(S)[2(100)x(110)] - Au(S)[2(110)x(100)]

Los electrodos escalonados empleados presentan dos tipos de sitio que, en este caso particular se distingue por tener la misma longitud de terraza que de escalón. Se encuentran situados en el centro de las aristas del triángulo estereográfico y se denominan *turning point*. Su voltametría en medio ácido se corresponde con la observada en la Figura 7-1b.

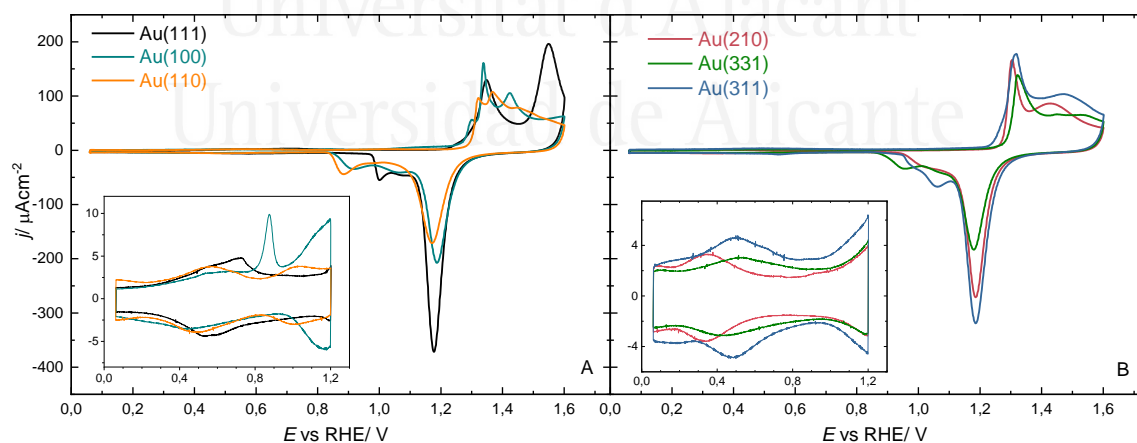


Figura 7-1. Voltametría cíclica de Au(hkl) en HClO₄ 0.1M a 50 mV s⁻¹. A) Planos base [Au(111), Au(100) y Au(110)]. B) Turning point [Au(311), Au(331) y Au(210)]

La reacción de oxidación de CO se va a estudiar a diferentes pH (1-4) mediante disolución de HClO₄ 0.1 M y mezclas tamponadas de NaF/HClO₄ con fuerza iónica constante 0.1 M. El tampón se prepara con concentración controlada de HF 0.01M.

En la Figura 7-2 es posible observar los perfiles voltamétricos de los electrodos en ambos medios a los pH más extremos del intervalo empleado

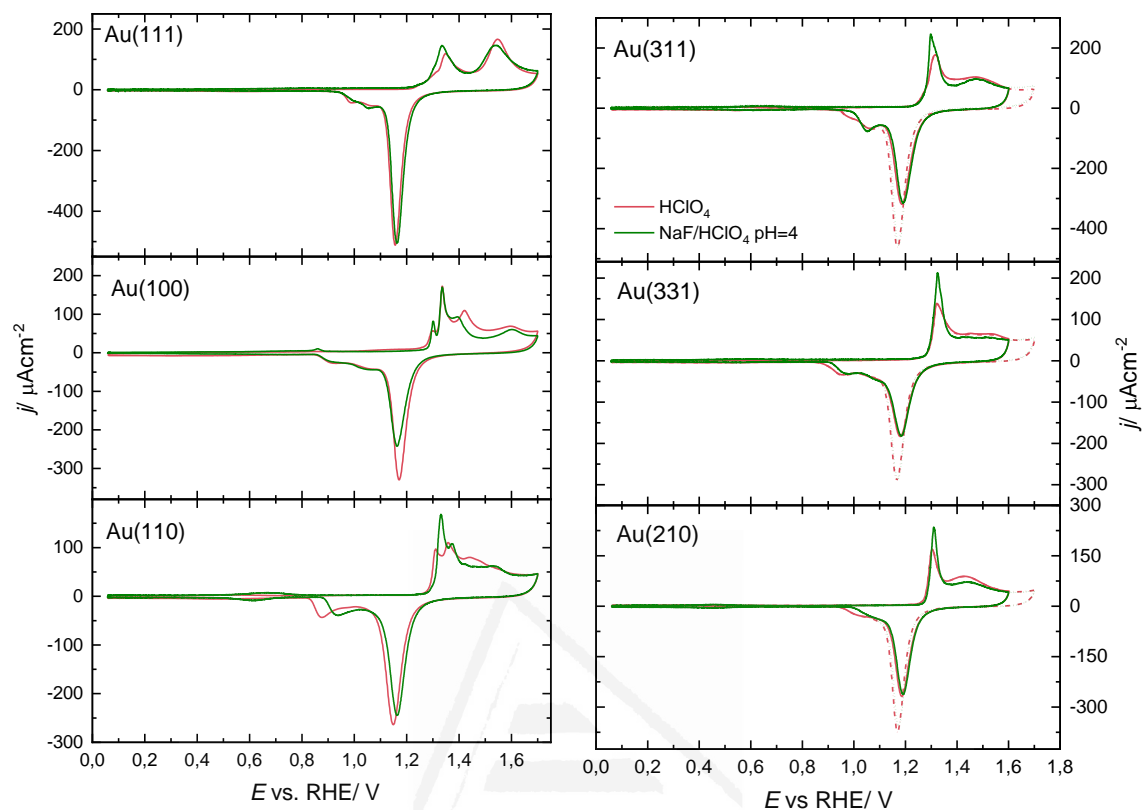


Figura 7-2. Voltametría cíclica de los monocristales de Au en HClO₄ 0.1M y NaF/HClO₄ 0.1M a 50 mV s⁻¹. A) Planos base [Au(111), Au(100) y Au(110)]. B) Escalonadas [Au(311), Au(331) y Au(210)]

Ni el anión perclorato ni el anión fluoruro presentan adsorción específica en la superficie por lo que no debería haber cambios significativos debidos al anión en la voltametría. Tanto en las superficies escalonadas como en los planos base se observa un leve incremento en la zona de oxidación ya que hay un pequeño crecimiento de los picos. Además, a excepción de los planos Au(111) y Au(311), se observa un desplazamiento de los mismos hacia potenciales más positivos. El comportamiento de los electrodos monocristalinos de oro a estos pH fue analizado en el apartado 6.1.1.

Cuando se trabaja a pH 4.1, la disolución tampón empleada permite controlar cambios locales de pH en la interfase. Dado que el fluoruro es un anión pequeño y presenta mucha solvatación no forma compuestos de coordinación y no presenta adsorción específica sobre la superficie electródica. Dado que ninguno de los electrolitos presenta adsorción específica y que la disolución tamponada permite mantener las condiciones de pH en la interfase, los únicos

cambios en el perfil serán debidos al pH del medio, independientemente de la presencia de fluoruro o perclorato, este efecto queda demostrado en observando la Figura 7-3 con los electrodos Au(210) y Au(100).

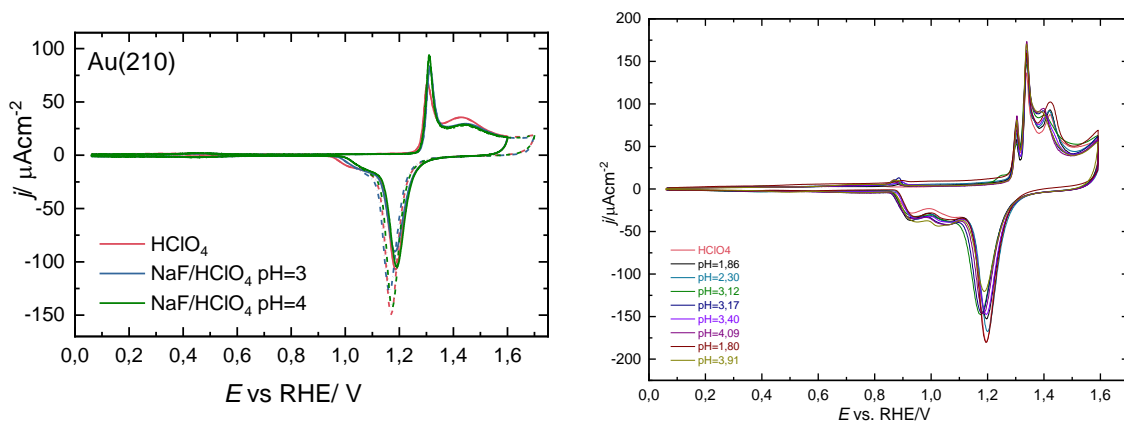


Figura 7-3. Voltametría cíclica de Au(210) y Au(100) a diferentes pH y a 20 mV s^{-1} .

7.2.2. Oxidación de CO en electrodos monocristalinos de oro

Para llevar a cabo la medida de oxidación se dosificó sobre la superficie del electrodo monocristalino una disolución saturada de CO durante el barrido de potencial voltamétrico. Las medidas llevadas mediante el sistema de impinging permiten determinar la actividad catalítica y la cinética de la oxidación del CO disuelto, ya que esta reacción se produce de forma continua y mantiene las condiciones estacionarias.

El perfil voltamétrico característico de estos sistemas en HClO_4 0.1 M se aprecia en la Figura 7-4. La curva comienza con una zona de control mixto donde existe limitación tanto de las condiciones difusivas como cinéticas. Posteriormente la corriente aumenta de forma significativa hasta alcanzar un valor máximo, denominado corriente límite (j_{lim}), que es consecuencia del control por transporte de masa. Posteriormente la corriente disminuye significativamente. Es necesario destacar que este descenso coincide a aproximadamente un potencial de 1.4 V donde comienza a definirse en la voltametría la oxidación de la superficie del electrodo de oro. Las corrientes obtenidas en el barrido de negativo siempre son menores que las del positivo.

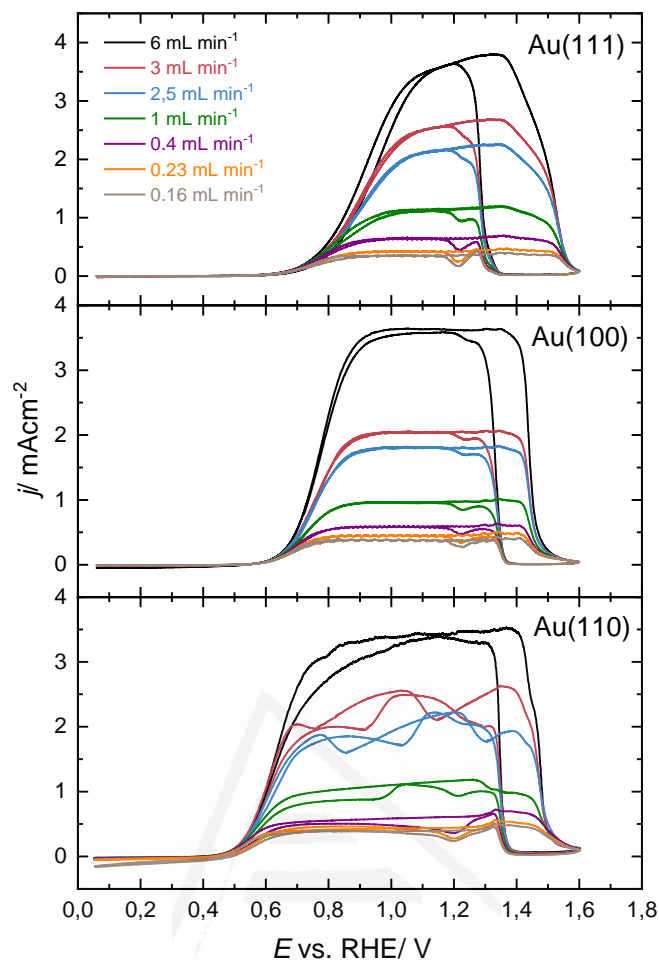


Figura 7-4. Voltametría cíclica de la electrooxidación del CO en HClO_4 0.1M a 20 mV s^{-1} y 6, 3, 2.5, 1, 0.4, 0.23 y 0.16 mL min^{-1} de los planos base de Au. A) Au(111), b) Au(100) y c) Au(110).

En la figura se aprecia que la actividad catalítica es dependiente del ordenamiento superficial debido a que los perfiles obtenidos varían en función del electrodo empleado. La oxidación de CO comienza a un potencial de 0.4 V en el caso del Au(110) y aproximadamente a 0.5 V para los otros planos de base. Estos resultados se corresponden con los observados en la bibliografía, aunque, el sistema hidrodinámico empleado fue el electrodo rotatorio en configuración HMRDE³.

Las complicadas condiciones experimentales del sistema producen, en ciertos casos, fluctuaciones aleatorias en la medida, tal y como se aprecia a flujos intermedios en el caso del Au(110). Estas fluctuaciones aparecen como pequeñas oscilaciones de la corriente producidas por la bomba de extracción o de dosificación o bien ruido generado a determinados valores de flujo. En el caso del Au(111) aunque a pequeñas velocidades de flujo se aprecia claramente la corriente límite, cuando la velocidad de flujo aumenta significativamente la dosificación, el

rango de potenciales con corriente constante disminuye, indicando claramente que la cinética no es excesivamente rápida, ya que el control total por difusión no se alcanza.

Estos experimentos fueron realizados con electrolitos a diferente pH obteniendo los resultados reflejados en la Figura 7-5. Los valores de corriente límite en HClO_4 0.1 M obtenidos con sistemas HMRDE en otros trabajos anteriores oscilan entre los $(2 \text{ mA cm}^{-2})^3$ y $(3 \text{ mA cm}^{-2})^8$ para los tres planos base, por tanto se seleccionó una velocidad de flujo de dosificación para los estudios de pH de 6 mL/min. ya que es aquella a la que se obtienen valores más aproximados (3.5 mAcm^{-2}) a los valores anteriores. Es necesario tener en cuenta que las corrientes de difusión serán ligeramente superiores en impinging frente a los electrodos rotatorios en configuración de menisco colgante debido a la variación en la capa de difusión con el radio.

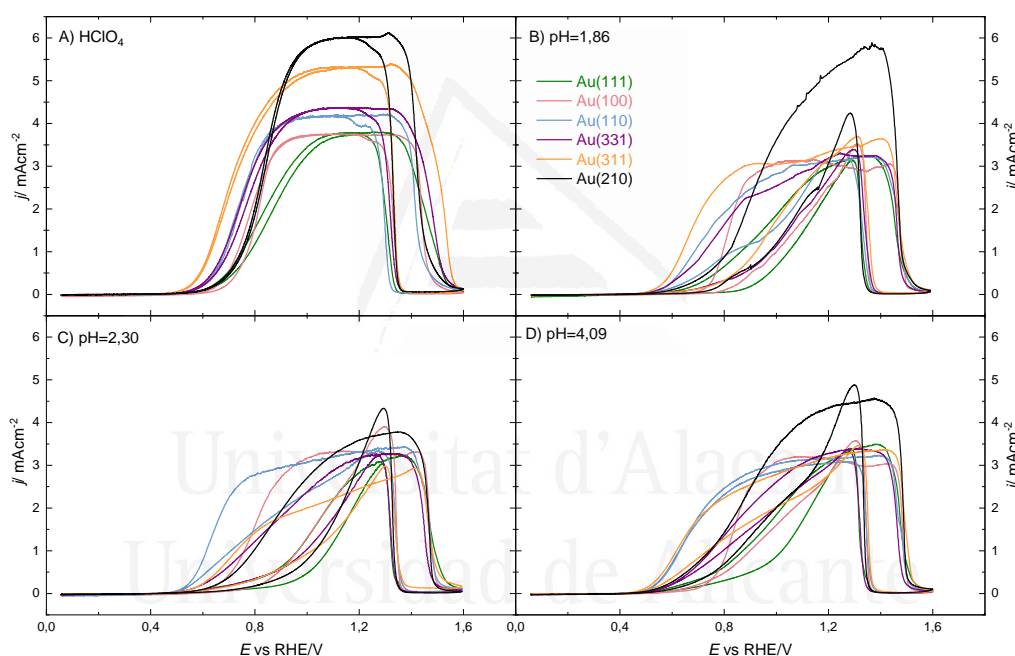


Figura 7-5. Voltametría cíclica de la electrooxidación del CO a 20 mV s^{-1} y 6 mL min^{-1} de los planos base y escalonadas Au (331), Au(311) y Au(210) en A) HClO_4 0.1M, B) HClO_4/NaF 0.1 M pH=1.86, C) HClO_4/NaF 0.1 M pH=2.30 y d) HClO_4/NaF 0.1 M pH=4.09.

En el caso del HClO_4 la corriente límite es aproximadamente igual para los planos base, siendo superior para el Au(110) tal y como observó el grupo de Weaver⁹. Al introducir defectos en la estructura la corriente aumenta significativamente siendo el orden de reacción de $\text{Au}(111) < \text{Au}(100) < \text{Au}(110) < \text{Au}(311) < \text{Au}(331) < \text{Au}(210)$. Por tanto los defectos 110 parece que favorecen la electrooxidación del CO. A partir de estudios de espectroscopia infrarroja¹⁰ se concluyó que el Au(210) tenía la mayor concentración de CO en superficie respecto a los planos base en la secuencia $\text{Au}(111) < \text{Au}(100) < \text{Au}(110) < \text{Au}(210)$.

Cuando se trabaja con HClO_4 como electrolito las corrientes obtenidas en el barrido negativo siempre son menores que las del positivo, aunque cuando se varía el pH (Figura 7-6) es posible observar como en algunos casos el perfil cambia. Los electrodos con sitios (100) presentan histéresis entre ciclos conforme se aumenta el pH. Este efecto se observa tanto en el Au(100) como en las escalonadas Au(311) y Au(210) que se componen de sitios de escalón y terraza de igual longitud combinando (100) con (111) en el primer caso y (100) con (110) en el segundo.

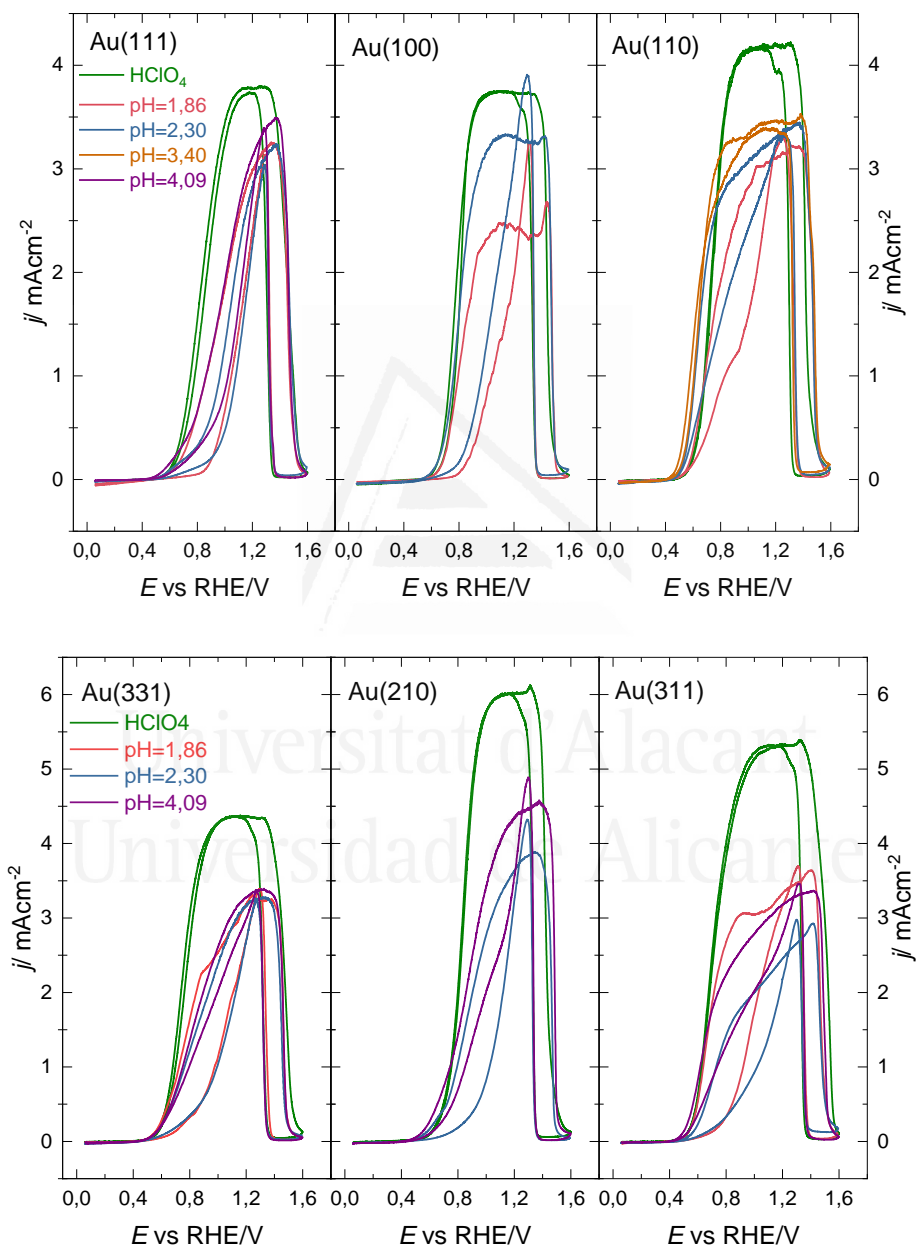


Figura 7-6. Voltametría cíclica de la electrooxidación del CO a 20 mV s^{-1} y 6 mL min^{-1} en HClO_4 y mezclas HClO_4/NaF 0.1 M a diferentes pH de los planos base y escalonadas Au (331), Au(311) y Au(210).

A pH bajos (HClO_4) la corriente alcanza el valor más alto de j_{lim} pero si se aumenta el pH ($\text{pH} > 1.2$) se produce un cambio de comportamiento. Aunque este valor de corriente aumenta conforme se incrementa el valor de pH para todos los electrodos empleados siempre será menor al valor a $\text{pH}=1.2$. En todos los casos el valor del potencial al que comienza la reacción permanece constante con la variación del pH.

Para el plano base más activo, el Au(110) su comportamiento se ha analizado a través de la variación de la concentración de CO en la disolución para lo que se ha empleado un mezclador de gases que permite inyectar a la celda proporciones variables de CO/Ar tal y como se indica en la Figura 7-7.

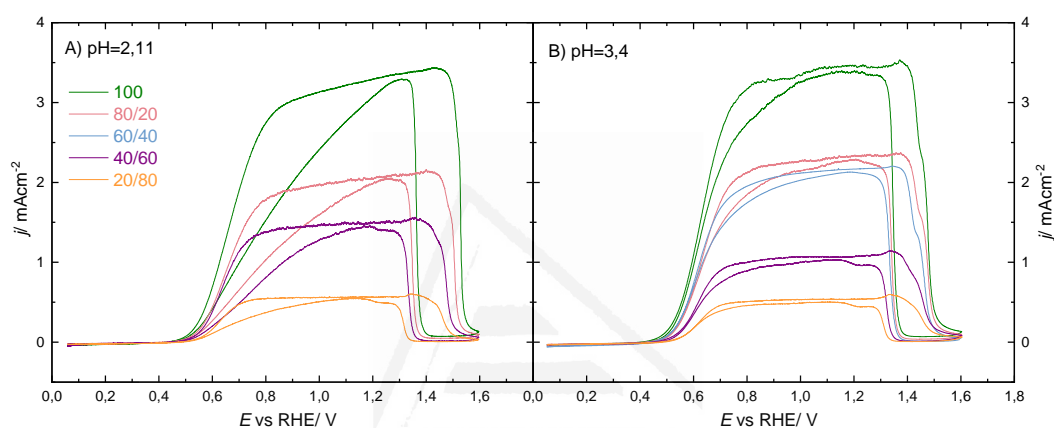


Figura 7-7. Perfil voltamétrico del Au (110) con un flujo de 6 mL min^{-1} a 20 mV s^{-1} y con distintas proporciones CO/Ar (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80) a varios pH. A) $\text{pH}=2.11$, B) $\text{pH}=3.4$.

El orden de magnitud de la corriente varía de forma proporcional a la concentración de CO en disolución (Figura 7-7). Si se compara el comportamiento a diferentes pH para proporciones bajas (CO/Ar - 20/80) y muy altas (CO/Ar - 100/0) es posible observar que la corriente límite no se modifica significativamente pero el perfil voltamétrico si presenta variaciones en el rango de potencial que abarca desde el inicio de la reacción hasta la corriente límite en función del pH. Para pH inferiores a 3 a un determinado potencial, dentro del rango indicado, la corriente de ambos barridos es significativamente diferente mientras que a $\text{pH}>3$ el incremento de corriente entre el barrido negativo y positivo es muy pequeño (Figura 7-8). Este comportamiento se observa tanto para altas como para bajas concentraciones de monóxido de carbono en la disolución.

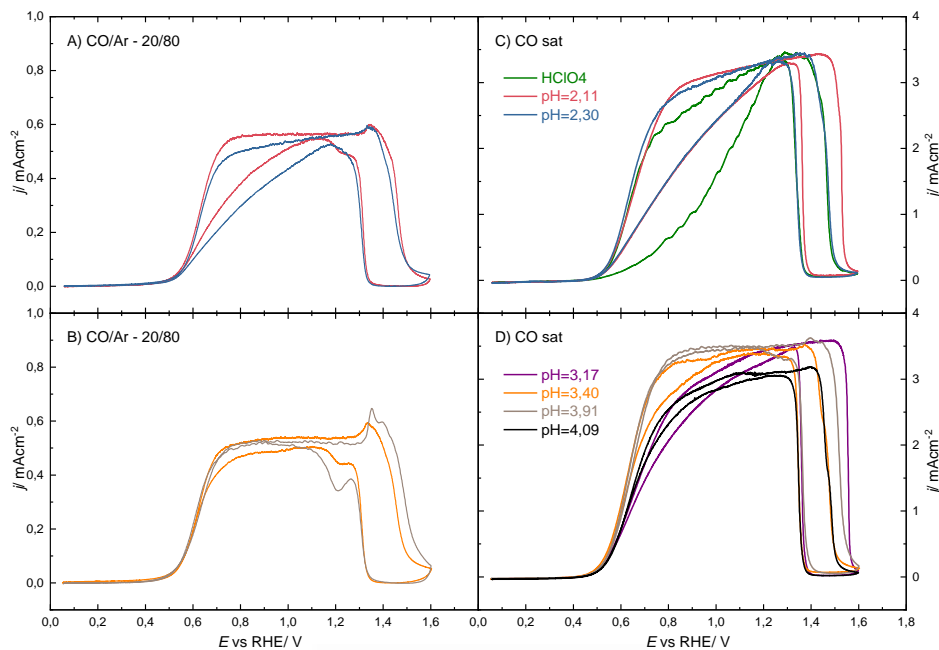


Figura 7-8. Voltametría cíclica del Au (110) con un flujo de 6 mL min^{-1} a 20 mV s^{-1} . Para un flujo de CO/Ar de 20/80, A) $\text{pH} < 3$, B) $\text{pH} > 3$. Para un flujo de CO/Ar de 100/0, C) $\text{pH} < 3$, D) $\text{pH} > 3$.

7.3. Discusión

7.3.1. Orden de reacción

El orden de reacción se calculará a partir de los datos obtenidos al dosificar disoluciones de concentración variable de CO^{11} . Relacionando el logaritmo del valor de corriente en la zona de la curva de oxidación con control cinético, que se encuentra a un potencial bajo, con la concentración de CO sería posible calcular el orden de reacción. Dado que este valor de concentración no está determinado, es posible deducirlo a partir de la corriente límite debida al transporte de materia a un potencial aproximado de 1.2 V. Representando el logaritmo de la corriente con control por transferencia de carga (proporcional a $[\text{CO}]^m$) frente al logaritmo de la corriente controlada por difusión a altos potenciales (proporcional a $[\text{CO}]$), será posible calcular el orden de reacción (m).

Estos cálculos se llevarán a cabo a diferentes pH a partir de los datos de la Figura 7-7 para el electrodo más activo para la oxidación de CO, el Au(110).

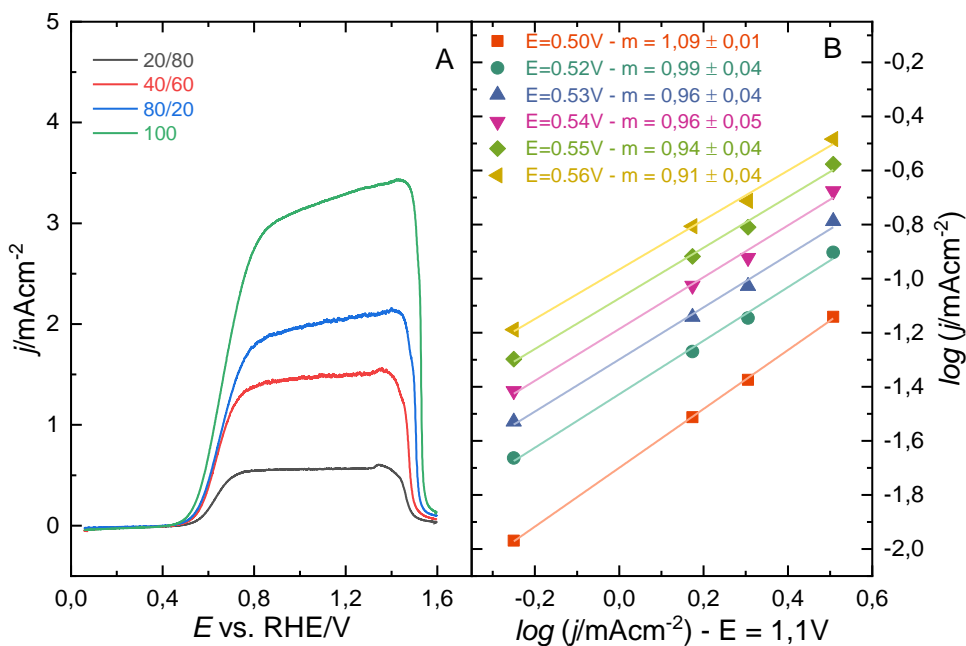


Figura 7-9. A) Perfil voltamétrico del Au (110) con un flujo de 6 mL min⁻¹ a 20 mV s⁻¹ y con distintas proporciones CO/Ar a pH=2.11. B) Representación del orden de reacción mediante del logaritmo de la corriente controlada cinéticamente frente a la corriente controlada por transporte de materia a E= 1.1 V a pH=2.11.

Procediendo de igual forma para el resto de electrodos y pH se obtiene la Tabla 7-1

Tabla 7-1. Valores de pendiente u órdenes de reacción a los diferentes potenciales y pH para el electrodo Au(110).

HClO ₄		pH=2.11		pH=3.4		pH=2.30		pH=3.17		pH=3.91	
E(V)	m	E(V)	m	E(V)	m	E(V)	m	E(V)	m	E(V)	m
0.47	1.22	0.50	1.09 ± 0.01	0.48	1.36 ± 0.13	0.48	1.36	0.50	1.22	0.52	1.24
0.48	1.19	0.52	0.99 ± 0.04	0.50	1.19 ± 0.08	0.50	1.18	0.52	1.07	0.53	1.17
0.50	1.18	0.53	0.96 ± 0.04	0.55	1.06 ± 0.06	0.52	1.12	0.54	0.99	0.54	1.06
0.52	1.18	0.54	0.96 ± 0.05	0.56	1.05 ± 0.06	0.54	1.10	0.56	0.92	0.55	1.03
0.54	1.20	0.55	0.94 ± 0.04	0.57	1.03 ± 0.06	0.56	1.06	0.58	0.85	0.56	1.00
0.56	1.21	0.56	0.91 ± 0.04	0.58	1.01 ± 0.06	0.58	1.03			0.58	0.95
						0.6	0.98				

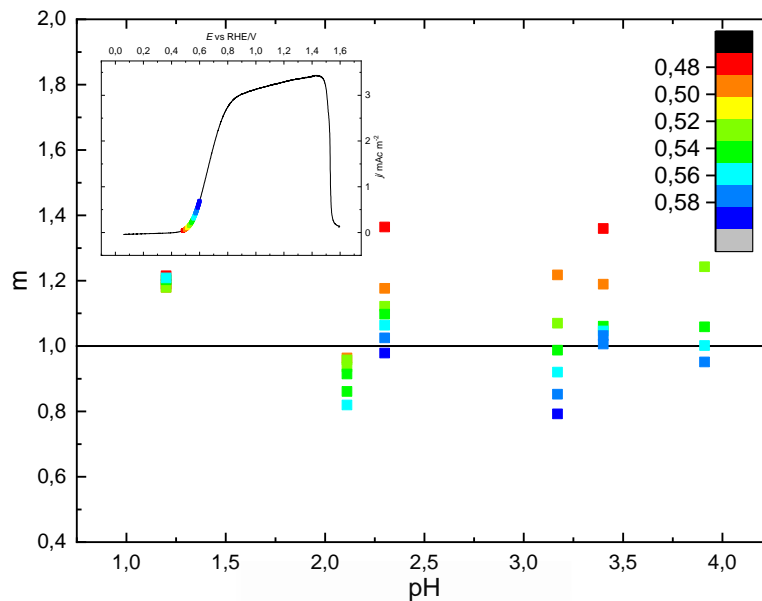


Figura 7-10. Orden de reacción respecto del pH (HClO_4 0.1 M y disoluciones tamponadas HClO_4/NaF 0.1 M) para el electrodo Au(110) a 6 mL min^{-1} a 20 mV s^{-1} .

En todos los casos se ha obtenido que para valores próximos al potencial al que se inicia la reacción el orden es aproximadamente 1 (Figura 7-10), tal y como encontró Waver en su estudio de la oxidación de CO a varios pH⁹. La única excepción fue el Au(110), que presentaba varios comportamientos en función del pH, siendo la región de $2 < \text{pH} < 4$, independiente de la concentración. Fuera de esa zona, la pendiente y el orden de reacción se correspondían con $m = 1$ (Figura 7-11). En este caso las disoluciones tamponadas estaban compuestas por reactivos que presentan adsorción específica (Na_2BO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2HPO_4 , etc.), mientras que, en los resultados presentados en esta tesis, el tampón fluoruro no interfiere en la adsorción de CO ya que no presenta adsorción específica en superficie, lo que puede explicar las diferencias encontradas.

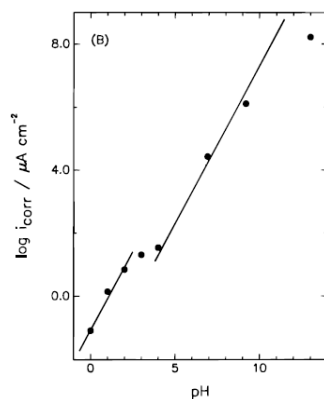


Figura 7-11. Representación del logaritmo de la densidad de corriente en Au(110) con 1mM CO a 0 V vs SCE frente al pH. Reproducido de ⁹

También se puede concluir de los resultados para potenciales algo superiores al comienzo de la reacción, este valor es próximo a $m > 1$, y por tanto el orden de reacción de la oxidación de CO aumenta para todos los pH. Esto aparece reflejado en otros trabajos en los planos base en $HClO_4$ y $NaOH^3$ (excepto en el caso del Au(111)). En electrodos de oro policristalino^{1, 4, 6-7} también se alcanzaron valores superiores a la unidad en medio alcalino, donde esta reacción es más activa.

En el caso del comportamiento de los electrodos de platino en la oxidación de CO el orden de reacción es de $m < 0^{12}$ ya que, el CO que está adsorbido en la superficie presenta mayor tendencia a oxidarse que el CO disuelto. Este orden de reacción en el oro ($m > 1$) parece indicar el comportamiento opuesto por el que el CO solo es capaz de oxidarse a potenciales bajos cuando en disolución existe CO y la etapa de adsorción no limita la velocidad de reacción. Esta conclusión coincide con el comportamiento de CO observado en la superficie de oro ya que en ausencia de CO en disolución el CO no se enlaza a la superficie del electrodo de oro por lo que es una adsorción reversible y débil. Este orden de reacción por tanto confirma el papel del CO como autocatalizador (mecanismo *self-promoting*)

El CO solo se oxida a potenciales tan bajos en presencia de CO en solución. De hecho, esta diferencia entre la oxidación del CO adsorbido y el CO en solución solo puede explicarse por un orden de reacción igual o mayor que 1. Curiosamente, es exactamente opuesto a la tendencia observada para el platino, donde el CO adsorbido se oxida más fácilmente que el CO disuelto, que está de acuerdo con un orden de reacción $r < 0$. [19]

Si se comparan los planos base en $HClO_4$ (Tabla 7-2) se observa que para el Au(110) y Au(100) las pendientes son $m > 1$ mientras que en el Au(111) permanecen en valores más bajos.

Tabla 7-2. Valores de pendiente u órdenes de reacción a los diferentes potenciales en HClO₄ para los planos base de los electrodos de Au(hkl).

HClO ₄					
Au(111)		Au(100)		Au(110)	
E(V)	m	E(V)	m	E(V)	m
0.65	0.71	0.6	1.06	0.47	1.22
0.68	0.71	0.64	1.08	0.48	1.19
0.7	0.73	0.66	1.13	0.50	1.18
0.73	0.75	0.68	1.15	0.52	1.18
0.75	0.79	0.7	1.21	0.54	1.20
0.8	0.82	0.73	1.23	0.56	1.21
0.85	0.90	0.75	1.20		

7.3.2. Cálculos de valores cinéticos

A partir de los valores obtenidos de corriente frente a potencial para los diferentes electrodos a diferentes flujos es posible realizar un estudio cinético de la reacción de oxidación del monóxido de carbono sobre electrodos de oro. Dado que se ha calculado que esta reacción es de orden uno, sería posible obtener la densidad de corriente cinética (j_k) a partir de los datos experimentales mediante la ecuación de Koutecky-Levich (7-1) que implica que la corriente medida esté limitada por dos valores de corriente, la corriente debida al control cinético (j_k) en ausencia de transporte de masa y otro limitado por la corriente máxima de difusión (j_{lim}).

$$1/j = 1/j_k + 1/j_{lim} \quad (7-1)$$

Dado que la expresión de la corriente límite de difusión (7-2) establecida para los sistemas chorro-pared característicos de la técnica de impinging jet flow system es:

$$i_{lim} = 1,59knFD^{2/3}\nu^{-5/12}V_f^{3/4}a^{-1/2}r^{3/4}C^0 \quad (7-2)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción, F la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinemática de la disolución, V_f es el caudal inyectado, a es el diámetro del capilar circular, r es el radio del electrodo plano, C^0 la concentración del seno y k es una constante, se podría adaptar la ecuación de Koutecky-Levich a este sistema expresándose como (7-3)

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{1.59knFD^{2/3}v^{-5/12}V_f^{3/4}a^{-1/2}r^{3/4}C^0} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B V_f^{3/4}} \quad (7-3)$$

Sin embargo, no es posible emplear la ecuación directa de Koutecky-Levich¹³ ($1/j$ frente a $1/V_f^{3/4}$) ya que en los sistemas chorro-pared la distribución de la corriente no es uniforme tal y como se analizó en el apartado 2.1.3.2. Este hecho produce que la transferencia de masa sea mayor en el centro y la curva potencial/corriente esté más expandida que para un electrodo uniforme. Aunque esto es cierto, Alberly¹³ en sus estudios cinéticos, introdujo una modificación para los sistemas chorro-pared a partir de la cual, si la corriente medida era menor que la mitad de la j_{lim} , el electrodo estará uniformemente accesible y se podrá emplear la ecuación de Koutecky-Levich aplicando la siguiente modificación:

$$\frac{1}{j_T} = \frac{1.06}{j_k} + \frac{1}{j_{lim}} \quad (7-4)$$

Por tanto, partiendo de los valores obtenidos de densidad de corriente frente a potencial para los diferentes flujos (Figura 7-12a), y tras comprobar que se cumple la ecuación de Levich modificada por la que la corriente límite es proporcional a la velocidad de flujo (7-2), se realiza el análisis Koutecky-Levich para la reacción de oxidación de CO. Representando el valor de $1/j$ frente a $V_f^{3/4}$ en un rango de potencial (Figura 7-12c) conforme a la ecuación (7-3) se obtendrá el valor de j_k a partir de la ordenada en el origen de la regresión de las rectas para cada uno de los potenciales, teniendo en cuenta la modificación realizada para este tipo de sistemas hidrodinámicos (7-4). Posteriormente se representa el logaritmo constante cinética frente al potencial (Figura 7-12d) obteniendo los valores de las pendientes de Tafel correspondientes para cada electrodo (Tabla 7-3).

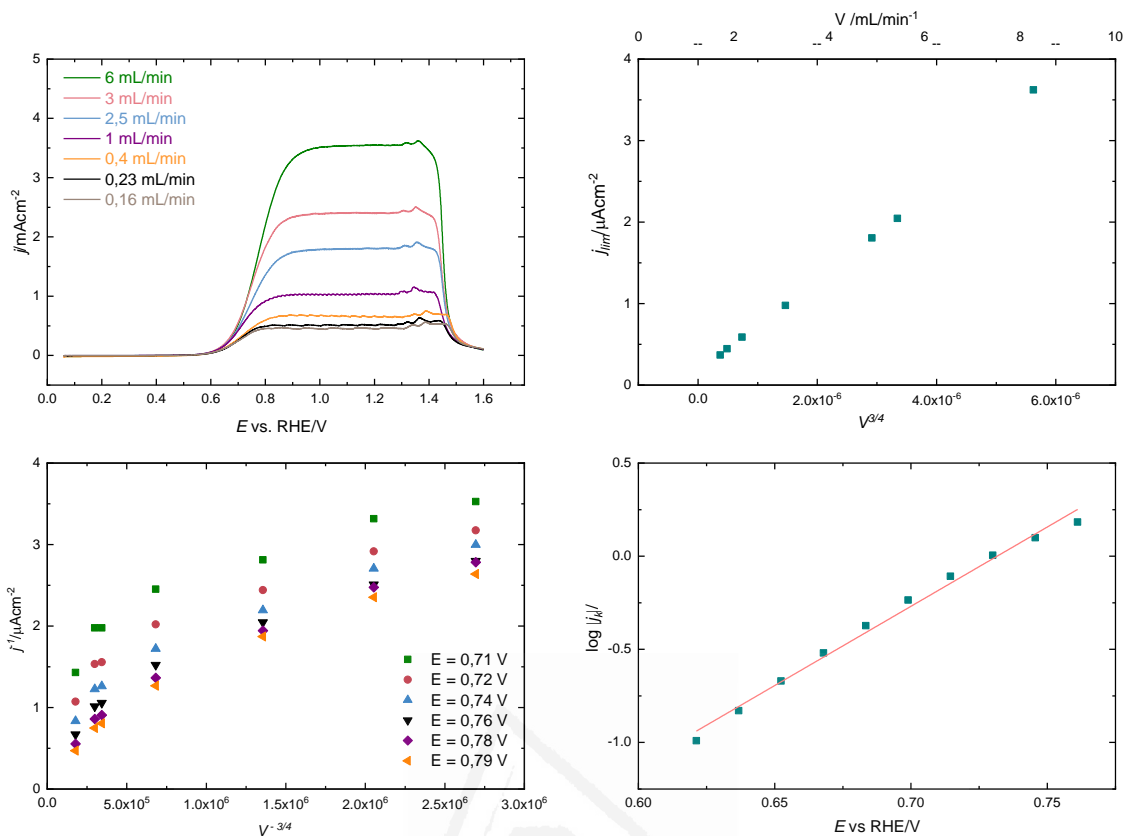


Figura 7-12. Oxidación de CO en Au(110) en HClO₄ 0.1 M. A) Densidad de corriente frente a potencial para diferentes flujos. B) Corriente límite a E=1.2 V para los diferentes flujos. C) Representación de Koutecky-Levich para diferentes potenciales. D) Representación de Tafel

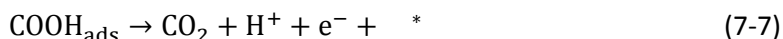
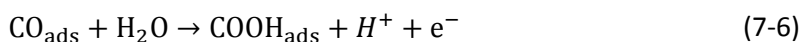
En el caso del electrodo Au(110) se observa que al aumentar pH las pendientes de la dos zonas definidas no varían significativamente.

Tabla 7-3. Valores de pendiente de Tafel obtenidos a partir de las j_k del análisis de Koutecky-Levich para la oxidación de CO en HClO₄ y tampón fluoruro NaF/HClO₄

	pH	m_{Tafel}
Au(110)	3.4	112
	4.09	115
	3.91	112
Au(210)	HClO ₄	108
	HClO ₄	110
	4.09	127

	pH	m_{Tafel}
Au(111)	HClO ₄	151
	HClO ₄	155
Au(100)	HClO ₄	121
	HClO ₄	117
	3.91	124

Los valores de Tafel obtenidos se corresponden con valores aproximados de 100-120 mV dec⁻¹ para los electrodos Au(100), Au(110) y Au(120). En el caso del Au(111) se han obtenido valores más elevados. Estas pendientes podrían corresponderse con el mecanismo propuesto por Weaver según el cual la reacción lenta de la oxidación (7-6) poseía una pendiente de Tafel de 120 mV dec⁻¹.



En estudios previos de oxidación de CO con monocristales de oro Au(110) y Au(210) se han alcanzado pendientes de aproximadamente 100 mV dec⁻¹. Los valores podrían variar ligeramente respecto a los de este trabajo debido a los electrolitos con adsorción específica que empleaban en estos trabajos⁹.

7.4. Conclusiones

Se ha comprobado que las condiciones experimentales del sistema en configuración impinging jet flow cumple las ecuaciones teóricas de la hidrodinámica, como la ecuación de Levich o de Koutecky-Levich. Por tanto las corrientes limiten son proporcionales a la velocidad de flujo.

La electrooxidación de CO sobre los electrodos monocristalinos de oro es una reacción que depende del ordenamiento superficial. El orden de reacción obtenido en el caso del HClO₄ es de Au(111) < Au(100) < Au(110) < Au(311) < Au(311) < Au(210).

La reacción es presenta densidades de corriente más elevadas en HClO₄. Al variar incrementar el pH con mezclas tamponadas de NaF/HClO₄ la corriente disminuye. En cualquier pH el electrodo más activo de todos los planos base fue el Au(110) > Au(100) > Au(111)

Respecto al perfil voltamétrico, cuando se trabaja con HClO₄ como electrolito las corrientes obtenidas en el barrido de negativo siempre son menores que las del positivo, mientras que cuando se varía el pH el perfil varía. Los electrodos con sitios (100) presentan histéresis entre ciclos al pH (Au(100), Au(210) y Au(311)).

Mediante la variación de la saturación de CO en disolución se ha podido establecer el orden de reacción. Este valor es de $m = 1$ en las proximidades del potencial al que comienza la reacción. Además, para todos los pH, para potenciales algo superiores al inicio de la reacción, este valor es próximo a $m > 1$, y por tanto el orden de reacción de la oxidación de CO aumenta.

Los valores de las pendientes de Tafel obtenidos indican que la etapa lenta de la velocidad del mecanismo de reacción para para el CO es la reflejada en la ecuación (5.6).

7.5. Bibliografía

1. Kita, H.; Nakajima, H.; Kimitaka, H., Electrochemical Oxidation of Co on Au in Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *190*, 141-156.
2. Chang, S. C.; Hamelin, A.; Weaver, M. J., Reactive and Inhibiting Adsorbates for the Catalytic Electrooxidation of Carbon Monoxide on Gold (210) as Characterized by Surface Infrared Spectroscopy. *Surf. Sci.* **1990**, *239*, L543-L547.
3. Rodriguez, P.; Garcia-Araez, N.; Koper, M. T. M., Self-Promotion Mechanism for Co Electrooxidation on Gold. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9373-9380.
4. Kunimatsu, K.; Aramata, A.; Nakajima, H.; Kita, H., Infrared Spectra of Carbon Monoxide Adsorbed on a Smooth Gold Electrode. Part II: Emirs and Polarization-Modulated IRRAS Study of the Adsorbed Co Layer in Acidic and Alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *207*, 293-307.
5. Cuesta, A.; López, N.; Gutiérrez, C., Electrolyte Electroreflectance Study of Carbon Monoxide Adsorption on Polycrystalline Silver and Gold Electrodes. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 2949-2956.
6. Roberts, J. L.; Sawyer, D. T., Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide at Gold Electrodes. *Electrochimica Acta* **1965**, *10*, 989-1000.
7. Roberts, J. L.; Sawyer, D. T., Voltammetric Determination of Carbon Monoxide at Gold Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1964**, *7*, 315-319.
8. Blizanac, B. B.; Arenz, M.; Ross, P. N.; Marković, N. M., Surface Electrochemistry of Co on Reconstructed Gold Single Crystal Surfaces Studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Rotating Disk Electrode. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 10130-10141.
9. Edens, G. J.; Hamelin, A.; Weaver, M. J., Mechanism of Carbon Monoxide Electrooxidation on Monocrystalline Gold Surfaces: Identification of a Hydroxycarbonyl Intermediate. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2322-2329.
10. Chang, S. C.; Hamelin, A.; Weaver, M. J., Dependence of the Electrooxidation Rates of Carbon Monoxide at Gold on the Surface Crystallographic Orientation : A Combined Kinetic-Surface Infrared Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5560.
11. Rodriguez, P.; Koverga, A. A.; Koper, M. T. M., Carbon Monoxide as a Promoter for Its Own Oxidation on a Gold Electrode. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2010**, *49*, 1241-1243.
12. Marković, N. M.; Ross Jr., P. N., Surface Science Studies of Model Fuel Cell Electrocatalysts. *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 117-229.

13. Albery, W. J., The Current Distribution on a Wall-Jet Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *191*, 1-13.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Conclusiones

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Capítulo 8. Conclusiones

- a) Electrooxidación de ácido fórmico en electrodos monocristalinos de Pt(110)
1. Se ha caracterizado el perfil del electrodo modificado, así como los rangos de estabilidad de las adcapas generadas por adsorción irreversible. Se ha establecido la relación de cargas de adátomo frente a platino sin modificar siendo lineal para el arsénico y no lineal para el antimonio. También se ha comprobado que, en todos los casos, la modificación superficial de los electrodos monocristalinos de platino con elementos del grupo XV de la tabla periódica produce un incremento de la actividad en la electrooxidación de ácido fórmico.
 2. La mayor reactividad se alcanza a altos valores de recubrimiento. Aunque aparentemente la superficie cubierta por adátomo no debería permitir la interacción con la especie electroactiva la estructura del Pt(110), abierta y con una baja densidad de empaquetamiento, habilita la reactividad a nivel atómico. Pero además existe otro factor, la movilidad superficial del adátomo sobre la superficie. Esta dependerá del tamaño del adátomo y de la fuerza de enlace con la superficie que es función de la diferencia de electronegatividad entre ambos átomos. Esta movilidad produciría más sitios de los existentes en la ordenación superficial inicial y además de incrementar la reactividad permitirá la adsorción de otras especies (agua, aniones, etc.). Debido a que Variando el potencial se cambia la reactividad se podría justificar las diferencias entre los barridos de ida y vuelta sí como la inhibición de la formación de CO a circuito abierto.
 3. El bismuto parece ser el más catalítico a potenciales bajos en el barrido positivo, aunque el mayor incremento en corriente se alcanza con antimonio adsorbido en superficie.
 4. En el arsénico no solo es el metal con menor tamaño de los tres adátomos estudiados, sino que presenta una menor diferencia de electronegatividad respecto de la superficie de Pt. Esto supone que sea adátomo con menor densidad de corriente máxima en la oxidación de HCOOH y menor actividad.
 5. Como conclusión también debe establecerse no solo el diferente comportamiento de los adátomos en la estructura (110) sino la diferente reactividad que presenta para la oxidación del ácido fórmico frente a los demás planos base. La reactividad máxima en este plano base se alcanza en este caso para altos recubrimientos. En el caso del Pt(111) a recubrimientos bajos de adátomo se obstaculiza la formación de CO mediante el efecto de tercer cuerpo bloqueando la ruta a través del CO en los defectos. En la vía del intermedio activo se aumenta la actividad mediante efectos electrónicos. En el caso de
-

Pt(111)/Sb se forma una aleación que perturba el ordenamiento de la superficie. Este podría ser el origen de la reactividad de las nanopartículas²⁻³. Para el Pt(100) la formación de CO disminuye al incrementar el recubrimiento de metal adsorbido sobre la superficie. Este comportamiento también refleja un efecto de tercer cuerpo. La actividad del electrodo modificado iguala o incluso disminuye respecto de la del electrodo sin modificación superficial.

- b) El papel de la adsorción en la catálisis de hidracina en electrodos monocristalinos de platino
6. Para que se produzca la electrocatálisis de la oxidación de la hidracina los productos deben estar interaccionando fuertemente con la superficie y por tanto debe producirse adsorción sobre el electrodo de los reactivos, especies intermedias o productos. Para evolucionar hacia el producto final deseado, además de adsorberse en superficie esta adsorción debe tener la configuración adecuada para minimizar la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. El catión hidracinio ($N_2H_5^+$) es la especie adsorbida en medio ácido y se adsorben sobre el platino mediante un proceso de adsorción oxidativa.
 7. La presencia de aniones adsorbidos en la superficie puede modificar el proceso de adsorción, así como su geometría. Por este motivo, las densidades de corriente en la oxidación de la hidracina son mayores para los electrodos Pt(111) y Pt(100) en el caso de ácido perclórico frente al ácido sulfúrico.
 8. Existe una co-adsorción entre el cloruro adsorbido y las especies derivadas de la hidracina formando un par iónico ($Cl^-/NHNH_3^+$) pero no se observa un incremento en la catálisis al co-adsorberse las especies relacionadas de la hidracina con cloruro. La adsorción de cloruro co-adsorbido evita la adsorción en la geometría adecuada de la hidracina para producir el producto final (N_2), y lleva a un aumento del sobrepotencial.
- c) Reducción y oxidación electrocatalítica de H_2O_2 en electrodos monocristalinos de oro
9. Se ha analizado la reactividad para la reacción de reducción y oxidación del peróxido de hidrógeno sobre electrodos monocristalinos de oro en electrolitos ácidos que no presentan adsorción específica. Se ha observado que es una reacción sensible a la estructura superficial del electrodo.
 10. Tanto para la reducción como para la oxidación cerca del inicio de la reacción es el Au(100) el que presenta mayor actividad. El Au(111) es el plano menos activo y aunque el Au(110) presenta un comportamiento intermedio en este rango de potencial es el electrodo más activo para la HPRR a potenciales bajos. Su comportamiento se ha

analizado en función de dos parámetros que dependen de la orientación cristalográfica, el potencial de carga cero y de la fuerza de adsorción de los aniones.

11. En el caso de la HPOR se ha observado que el perfil voltamétrico varía con la ventana de potencial aplicado, principalmente con el límite de potencial superior que determinará si se produce la oxidación de la superficie. Pero también con la velocidad de barrido y con estado en el que se encuentra la superficie electródica tras los ciclos de potencial aplicados. Por tanto se ha relacionado la inhibición de la oxidación del peróxido de hidrógeno por parte de los óxidos superficiales.

d) Medida de la carga interfacial CO/Pt en electrodos monocristalinos utilizando sistemas de flujo

12. Se ha calculado la carga total de un electrodo de Pt(hkl) recubierto con CO en una disolución HClO₄ 0.1 M. A partir de estos valores se ha podido establecer el valor de potencial el de carga cero (pzc) de los electrodos. Para el Pt(111) el resultado obtenido es de 1.05 V, mientras que 0.91 V y 0.79 V son los valores alcanzados para Pt(100) y Pt(110). Gracias a la relación establecida entre esta variable y la función de trabajo se han comparado los órdenes de magnitud de los incrementos para los planos base respecto al Pt(111) obteniendo resultados semejantes.
13. En el caso de las superficies escalonadas existen dos tendencias en el valor del potencial de carga cero en función de la densidad de escalón. Para electrodos con $n > 20$ el pzc disminuye linealmente conforme disminuye la longitud de la terraza. Para superficies con $n < 15$ el potencial se incrementa con la densidad de escalón.
14. También se observan diferencias en los perfiles voltamétricos de oxidación cuando la adsorción de CO se realiza a circuito abierto o a potencial controlado. A potenciales bajos para los electrodos de la zona $[1\bar{1}0]$ se observa un pre-pico para las superficies con baja densidad de escalón cuando se enfría a circuito abierto en CO. Cuando el enfriamiento se produce en atmósfera reductora estas señales serán más pequeñas o inexistentes. Además en el caso del Pt(110) el perfil voltamétrico del blanco diverge abruptamente en función del enfriamiento empleado. Aun así el potencial de carga cero no se ve afectado ya que en ambos casos se obtiene un valor muy similar.

e) Electrooxidación de CO con electrodos monocristalinos de oro

15. Se ha comprobado que las condiciones experimentales del sistema en configuración impinging jet flow cumple las ecuaciones teóricas de la hidrodinámica, como la ecuación

de Levich o de Koutecky-Levich. Por tanto las corrientes limiten son proporcionales a la velocidad de flujo.

16. La electrooxidación de CO sobre los electrodos monocristalinos de oro es una reacción que depende del ordenamiento superficial. El orden de reacción obtenido en el caso del HClO_4 es de $\text{Au}(111) < \text{Au}(100) < \text{Au}(110) < \text{Au}(311) < \text{Au}(311) < \text{Au}(210)$.
17. La reacción es presenta densidades de corriente más elevadas en HClO_4 . Al variar incrementar el pH con mezclas tamponadas de NaF/HClO_4 la corriente disminuye. En cualquier pH el electrodo más activo de todos los planos base fue el $\text{Au}(110) > \text{Au}(100) > \text{Au}(111)$
18. Respecto al perfil voltamétrico, cuando se trabaja con HClO_4 como electrolito las corrientes obtenidas en el barrido de negativo siempre son menores que las del positivo, mientras que cuando se varía el pH el perfil varía. Los electrodos con sitios (100) presentan histéresis entre ciclos al pH ($\text{Au}(100)$, $\text{Au}(210)$ y $\text{Au}(311)$).
19. Mediante la variación de la saturación de CO en disolución se ha podido establecer el orden de reacción. Este valor es de $m = 1$ en las proximidades del potencial al que comienza la reacción. Además, para todos los pH, para potenciales algo superiores al inicio de la reacción, este valor es próximo a $m > 1$, y por tanto el orden de reacción de la oxidación de CO aumenta.
20. Los valores de las pendientes de Tafel obtenidos indican que la etapa lenta de la velocidad del mecanismo de reacción para el CO es la reflejada en la ecuación (5.6).