



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

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

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

[Ir directamente al índice](#)

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

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

[Anar directament a l'índex](#)

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



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

UNIVERSIDAD DE ALICANTE
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

**ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE METANOL, ÁCIDO FÓRMICO
Y CO SOBRE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO
MODIFICADOS CON ADÁTOMOS.**

Memoria que para optar a grado
de doctor en Ciencias Químicas
presenta D^o Enrique Herrero Rodríguez

Alicante, Julio de 1995





Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



UNIVERSITAT D'ALACANT
UNIVERSIDAD DE ALICANTE

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

Ap. Correus 99 - E-03080 ALACANT - Telf. 96 / 590 3535 - 5903536 - Tèlex 66616 UDEA - Telefax 96 / 590 3537
Ap. Correos 99 - E-03080 ALICANTE - Telf. 96 / 590 3535 - 5903536 - Telex 66616 UDEA - Telefax 96 / 590 3537

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Dº Antonio Aldaz Riera, Catedrático y director del Departamento de Química Física de la Universidad de Alicante certifica que:

Dº Enrique Herrero Rodríguez ha realizado, bajo la dirección de Dº Juan M. Feliu Martínez, catedrático de este Departamento, la tesis que lleva por título "Adsorción y oxidación de metanol, ácido fórmico y CO sobre electrodos monocristalinos de platino modificados con adátomos".

Y para que conste a los efectos oportunos

Fdo. Antonio Aldaz Riera,
Director del Departamento de Química Física.

Alicante, a 16 de Julio de 1995



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Agradecimientos.

Al prof. D^o Juan M. Feliu por estos casi cinco años en los que he disfrutado trabajando bajo su dirección, por todo lo que me ha enseñado y por su amistad.

Al prof. D^o Antonio Aldaz, por su apoyo y consejos en todo momento desde que entré en el Departamento.

Al prof. D^o Andrzej Wieckowski, por aceptarme durante un año como miembro de su grupo de la Universidad de Illinois y porque durante mi estancia allí hizo que me sintiera como en casa.

A los profesores D^o Juan Clavilier, D^a Ángela Molina y D^o Juan Manuel Pérez por haber aceptado formar parte del tribunal.

A Chus Llorca, Antonio Rodes y Almudena Fernández, con los que he compartido parte de la realización de esta Tesis, la ayuda prestada y por el tiempo que pasamos juntos.

A Roberto Gómez, José Orts, Cesar Quijada y los demás compañeros del departamento por su amistad.

A María Gamboa y Krzysztof Franaszczuk, por su ayuda durante mi estancia en la Universidad de Illinois.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

ÍNDICE

I. Introducción.	7
I.1. Comportamiento del metanol sobre electrodos de platino.	9
I.2. Comportamiento del ácido fórmico sobre electrodos de platino.	13
I.3. Comportamiento del CO sobre electrodos de platino.	14
I.4. Referencias.	17
II. Técnicas experimentales.	29
II.1. Voltametría cíclica.	31
II.2. Cronoamperometría.	33
II.3. Espectroscopía infrarroja en sistema electroquímicos.	33
II.4. Técnicas de UHV. Difracción de electrones lentos y espectroscopía Auger.	36
III. Preparación y caracterización de los electrodos monocristalinos de platino.	39
III.1. Preparación de los electrodos monocristalinos.	41
III.2. Caracterización de los electrodos monocristalinos de platino.	42
III.3. Modificadores superficiales en electroquímica.	46
III.4. Obtención de los electrodos monocristalinos modificados por adátomos.	49
III.5. Caracterización electroquímica de los sistemas adátomo-Pt(111).	50
III.6. Caracterización electroquímica de los sistemas adátomo-Pt(100).	56
III.7. Referencias.	59
IV. Procedimiento experimental.	65
IV.1. Pasos previos el la realización de las experiencias electroquímicas y experimental común a todo el trabajo.	67
IV.2. Transitorias de oxidación del metanol.	68
IV.3. Experiencias de adsorción disociativa de ácido fórmico y metanol.	69
IV.4. Experiencias de adsorción y oxidación del CO.	70
IV.5. Experiencias de SNIFTIRS.	71
IV.6. Experiencias en UHV.	71
IV.7. Referencias.	72

V. Oxidación de metanol sobre electrodos monocristalinos de platino. Influencia de los aniones.	73
V.1. Comportamiento voltamétrico de la oxidación del metanol sobre electrodos monocristalinos de platino.	75
V.2. Tratamiento matemático de las transitorias de oxidación del metanol obtenidas por cronoamperometría.	84
V.3. Resultados cronoamperométricos.	89
V.4. Comportamiento del metanol en ultra alto vacío. Comparación con sistemas electroquímicos.	98
V.5. Conclusiones.	100
V.6. Referencias.	101
VI. Adsorción disociativa de ácido fórmico y metanol sobre electrodos monocristalinos de platino modificados.	105
VI.1. Adsorción disociativa de ácido fórmico y de metanol sobre electrodos de Pt(111) sin modificar.	109
VI.2. Adsorción disociativa de ácido fórmico sobre electrodos de Pt(100) sin modificar.	112
VI.3. Adsorción disociativa de ácido fórmico sobre electrodos de Pt(111) modificados en los que se encuentra un efecto electrónico: Sistemas Bi-Pt(111), As-Pt(111), Te-Pt(111), Sn-Pt(111) y Pb-Pt(111).	114
VI.4. Adsorción disociativa de ácido fórmico sobre electrodos de Pt(111) modificados en los que se encuentra un efecto de tercer cuerpo: Sistemas Se-Pt(111) y S-Pt(111).	123
VI.5. Adsorción disociativa de metanol sobre electrodos de Pt(111) modificados en los que se encuentra un efecto de tercer cuerpo: Sistema Bi-Pt(111).	129
VI.6. Adsorción disociativa de ácido fórmico sobre electrodos de Pt(100) modificados en los que se encuentra un efecto de tercer cuerpo: Sistemas Bi-Pt(100), Sb-Pt(100) y Te-Pt(100).	132
VI.7. Conclusiones.	144
VI.8. Referencias.	145
VII. Estudio del efecto electrónico causado por los adátomos adsorbidos sobre electrodos de Pt(111) en la adsorción disociativa del ácido fórmico.	149
VII.1. Modelización del comportamiento en la inhibición de la formación del intermedio venenoso de ácido fórmico sobre los electrodos de Pt(111) modificados.	151
VII.2. Comparación de las propiedades electrónicas de los adátomo sobre los electrodos de Pt(111).	156
VII.3. Influencia de las propiedades electrónicas del adátomo en la adsorción disociativa de ácido fórmico.	158
VII.4. Referencias.	166

VIII. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(111) modificados por bismuto.	171
VIII.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Bi-Pt(111). . .	173
VIII.2. Electrocatálisis en la oxidación del CO por la presencia de bismuto adsorbido. . .	181
VIII.3. Estudio por FTIR de las adcapas CO-Bi sobre electrodos de Pt(111).	183
VIII.4. Determinación del recubrimiento de CO.	187
VIII.5. Evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento de bismuto.	193
VIII.6. Conclusiones.	196
VIII.7. Referencias.	196
IX. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(111) modificados por arsénico.	199
IX.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies As-Pt(111). . .	201
IX.2. Electrocatálisis en la oxidación del CO por la presencia de Arsénico adsorbido. Comparación con los resultados obtenidos para el bismuto.	210
IX.3. Estudio por FTIR de las adcapas CO-As sobre electrodos de Pt(111).	213
IX.4. Determinación del recubrimiento de CO.	215
IX.5. Evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento de arsénico.	216
IX.6. Conclusiones.	219
IX.7. Referencias.	220
X. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(111) modificados por selenio y telurio. . .	221
X.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Se-Pt(111). . . .	223
X.2. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Te-Pt(111). . . .	231
X.3. Electrocatálisis en la oxidación del CO por la presencia de selenio y telurio adsor- bidos.	235
X.4. Estudio por FTIR de las adcapas CO-Se y CO-Te sobre electrodos de Pt(111).	235
X.5. Determinación del recubrimiento de CO.	239
X.6. Evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento de selenio y Telurio.	239
X.7. Conclusiones.	240
X.8. Referencias.	241
XI. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(100). Estudio electroquímico y de UHV.	243
XI.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Pt(100).	246
XI.2. Determinación del recubrimiento de CO. Método de desplazamiento por yodo. . . .	248
XI.3. Caracterización por UHV de las estructuras de CO adsorbido.	253
XI.4. Conclusiones.	257
XI.5. Referencias.	257

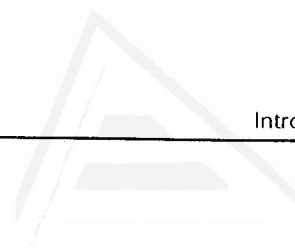
XII. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(100) modificados por antimonio.	261
XII.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Sb-Pt(100). . .	263
XII.2. Electrocatálisis en la oxidación del CO por la presencia de antimonio adsorbido. . .	271
XII.3. Determinación del recubrimiento de CO.	274
XII.4. Evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento de antimonio.	278
XII.5. Conclusiones.	281
XII.6. Referencias.	282
XIII. Adsorción y oxidación de CO sobre electrodos de Pt(100) modificados por bismuto y teluro.	285
XIII.1. Comportamiento electroquímico del CO adsorbido sobre superficies Bi-Pt(100) y Te-Pt(100).	287
XIII.2. Electrocatálisis en la oxidación del CO por la presencia de bismuto y teluro adsorbido.	293
XIII.3. Determinación del recubrimiento de CO.	294
XIII.4. Evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento de bismuto y teluro.	296
XIII.5. Conclusiones.	298
XIII.6. Referencias.	298
XIV. Conclusiones.	301



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La oxidación de moléculas con uno o dos átomos de carbono ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años, motivados en gran parte por el posible empleo de estas sustancias en pilas de combustión directa. A pesar de los años de investigación dedicados a este sugestivo tema, el comportamiento de estas moléculas en entornos electroquímicos todavía presenta lagunas importantes desde el punto de vista de la investigación básica. Este trabajo pretende profundizar en algunos aspectos básicos acerca del comportamiento de estas especies, en particular del metanol, del ácido fórmico y del CO, utilizando electrodos monocristalinos de platino. El empleo de electrodos monocristalinos de platino, de estructura superficial bien definida, permitirá establecer relaciones entre el comportamiento de dichas especies y la estructura superficial. Además, los electrodos monocristalinos son susceptibles de ser modificados por adátomos (átomos adsorbidos superficialmente), lo que puede proporcionar información acerca la influencia de los modificadores superficiales en la electrocatálisis, todo ello dentro de una estructura superficial determinada. En concreto, se va a intentar establecer una relación entre la formación de CO, (intermedio de reacción en la oxidación del ácido fórmico y del metanol) y el tipo de estructura superficial y el tipo de modificador, para posteriormente comparar el comportamiento observado del CO formado a partir del ácido fórmico y metanol con el del CO adsorbido directamente.

I.1. COMPORTAMIENTO DEL METANOL SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO.

La oxidación completa del metanol da como producto final CO₂, transfiriendo seis electrones en la siguiente reacción global:



La transferencia de estos seis electrones representa una de las principales ventajas del empleo del metanol en pilas de combustible directo [1], ya que posee una alta densidad de energía (en torno a 1 kWh kg⁻¹ [2]). Es, además, fácilmente almacenable y relativamente no tóxico. Sin embargo, su aplicación en pilas de combustible presenta dos graves inconvenientes:

- 1) Las densidades de corriente obtenidas con el electrodo más reactivo para la oxidación (el platino) son relativamente bajas, por lo que se hace necesario el empleo de cantidades de platino relativamente importantes para obtener velocidades de oxidación razonables [3,4].
- 2) Uno de los intermedios de la reacción de oxidación del metanol es el CO, especie que se adsorbe fuertemente sobre el electrodo y que se oxida a potenciales relativamente elevados. Esto hace que el electrodo pierda en gran parte su actividad catalítica, ya que los sitios reactivos están bloqueados por CO.

Existen varios factores que influyen en la actividad catalítica del platino para la oxidación directa del metanol, como son la estructura superficial, el tipo de aniones presentes en disolución, la presencia de modificadores superficiales... Todos estos factores también afectan a la reacción de formación del CO, lo que supone que tanto la formación de CO como la actividad catalítica para la oxidación directa están íntimamente relacionadas.

La influencia de la estructura superficial del platino en la oxidación del metanol se ha visto con claridad con el empleo de electrodos monocristalinos de platino usando los planos de base [5,6,7,8,9,10,11]. De esta forma se ha determinado que la actividad catalítica para la oxidación directa de metanol de los distintos planos de base del platino sigue el siguiente orden: Pt(110) > Pt(100) > Pt(111) [5,12]. Las cantidades de intermedio venenoso pueden ser determinadas bien por medidas electroquímicas [13,14,15] o por

espectroscopía infrarroja [11], encontrándose también que la formación de intermedio fuertemente adsorbido sigue esa misma dependencia con el plano cristalográfico [5,7].

Otro factor que influye en la oxidación del metanol es el electrolito soporte [7,16,17]. Las corrientes obtenidas en medio perclórico son siempre superiores a las obtenidas en medio sulfúrico [7,16], lo que revela una influencia importante del electrolito soporte en la oxidación del metanol, probablemente por competición de los aniones con el metanol por los sitios de adsorción. Así, es de esperar que las corrientes de oxidación disminuyan al aumentar la fuerza con que se adsorbe el anión.

Para intentar comprender cómo influyen todos estos factores en la actividad de platino para oxidar el metanol y en la formación del CO, hay que contemplar el mecanismo general de oxidación del metanol. Uno de los primeros estudios realizados acerca del mecanismo de oxidación fue el de Bagotzky [18] que ya estableció que el primer paso en la oxidación del metanol era la deshidrogenación de la molécula para dar un intermedio del tipo C-OH que posteriormente puede dar CO o CO₂. El esquema de oxidación fue generalizado después para todas las especies con un solo átomo de carbono derivadas del metano [19]. Este mecanismo hace necesario la participación del agua (en electrolitos ácidos) en el mecanismo de oxidación, ya que las etapas finales necesitan el aporte de oxígeno para oxidar el CO o C-OH a CO₂. También se propuso que la etapa determinante de la reacción era la rotura del primer enlace C-H [20].

Uno de los puntos que mayor controversia suscitó fue la identificación del intermedio fuertemente adsorbido, que hace disminuir la actividad del electrodo a potenciales bajos. Técnicas de espectroscopía infrarroja *in situ*, tanto EMIRS [21,22,23,24] como SNIFTIRS [11,25,26,27,28,29,30,31,32,33], indicaron que la especie fuertemente adsorbida era el CO. Otras técnicas como el DEMS (*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*) [34,35] y ECTDMS (*Electrochemical Thermal Desorption Mass Spectroscopy*) [36,37,38] determinaron la existencia de intermedios tipo -COH o -CHO, que se propusieron también como intermedios fuertemente adsorbidos. Dada la distinta naturaleza de las dos técnicas, es lógico pensar que ambas están proporcionando información sobre dos tipos de intermedios distintos: las técnicas como el DEMS, que

requiere que los intermedios estén débilmente ligados a la superficie del electrodo para que después puedan ser succionados por el vacío y detectados por espectroscopía de masas, más bien proporcionan información sobre intermedios reactivos. Por lo tanto, el -COH representa un intermedio de reacción [1], y actualmente ya no se considera que esta especie sea el veneno superficial. Intermedios tipo -COH han sido detectados en determinadas condiciones por técnicas como el EMIRS [39,40,41,42] o SNIFTIRS [32].

En el mecanismo de oxidación del metanol todavía queda por clarificar si se trata de un mecanismo con dos vías, una que transcurre a través de un intermedio activo y otra que pasa por un intermedio venenoso tipo CO [1,41,43,44], o existe un mecanismo con vía única, en el que el CO es un intermedio reactivo [45]. A este respecto, en este trabajo se va a considerar que el mecanismo de oxidación del metanol presenta dos vías, asimilando su comportamiento con el del ácido fórmico, que es una molécula modelo para procesos de oxidación sobre platino. Sin embargo, la consideración de un mecanismo con una sola vía no altera sustancialmente las conclusiones extraídas de los estudios realizados en esta tesis.

Vista la baja actividad intrínseca del platino para la oxidación directa, se ha intentado mejorar esta actividad depositando adátomos sobre la superficie del electrodo o usando aleaciones de platino con otros elementos. Uno de los primeros trabajos en este sentido [46] ya señalaba un incremento de actividad catalítica del platino por los depósitos de rutenio. A partir de este trabajo, varios depósitos de adátomos y aleaciones han sido estudiados. Entre los adátomos depositados están el rutenio [47,48,49,50,51,52,53,54], estaño [49,50,51,55,56,57,58,59,60,61,62,63], oro [64], plata [61,65], mercurio [65], bismuto [50,61,62,65,66], selenio [65], germanio [49], plomo [61], arsénico [49,61], antimonio [49], cobre [16,61]. De todos estos adátomos, sólo el rutenio y, dependiendo de las condiciones de depósito, el estaño catalizan significativamente la oxidación del metanol. El mecanismo de catálisis propuesto es siempre una catálisis bifuncional, donde el rutenio proporciona el oxígeno necesario para la oxidación final del metanol [53]. Además, la zona donde la catálisis es efectiva se restringe sólo a una zona donde existe una especie determinada de óxido de rutenio [53].

Entre las aleaciones, la más estudiadas han sido las de Pt-Ru [47,67,68,69], aunque también se han estudiado otras como las Pt-Sn [70] o Pt-Pd [71]. Las que demuestran un mejor efecto catalítico son las de Pt-Ru con una composición de 90:10 [69], explicándose la catálisis encontrada también por un mecanismo bifuncional, al menos a concentraciones bajas de metanol.

Para la aplicación final de los electrodos de platino en las pilas de combustible es necesario dispersar el platino (o la aleaciones de platino) sobre un soporte, generalmente de carbono, con el fin de aumentar lo máximo posible el área real del platino. En este sentido se han encaminado numerosos estudios en los últimos años [72,73,74,75,76,77].

1.2. COMPORTAMIENTO DEL ÁCIDO FÓRMICO SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO.

El comportamiento de la molécula de ácido fórmico es, en algunos aspectos, similar al del metanol. Así la oxidación es sensible a la estructura superficial del electrodo, como lo demuestran los estudios realizados con monocristales de platino [7,78,79,80,81], siendo el electrodo más activo para la oxidación de esta molécula el de Pt(100) y el menos el de Pt(111) [78]. Para estos dos electrodos, se han podido determinar la actividades intrínsecas (en ausencia de intermedios venenosos sobre la superficie) de los electrodos monocristalinos encontrándose que la actividad del electrodo de Pt(100) [82] es 6 veces mayor que la encontrada para el Pt(111) [83]. También la formación de CO sigue este tipo de comportamiento [84], es decir el electrodo de Pt(100) es significativamente más activo que el de Pt(111). La formación del CO tiene lugar preferentemente a potenciales comprendidos entre 0,2 y 0,4 V prácticamente independiente del plano estudiado [85].

La identificación del intermedio venenoso se realizó por técnicas de espectroscopía infrarroja [11,27,28,31,33,86,87]. Para esta molécula, el mecanismo parece tener claramente dos vías bien diferenciadas, una que transcurre a través de un intermedio venenoso, el CO, y otra a través de un intermedio activo [88]. La existencia de estas dos

vías fue más tarde demostrada por estudios de DEMS [89]. En este mecanismo, se ha identificado un posible intermedio activo, -COOH [87].

La reacción de oxidación del ácido fórmico:



no requiere del aporte adicional de oxígeno, por lo que la electrocatálisis de la reacción es más sencilla que en el caso del metanol. Estudios con DEMS y oxígeno marcado han demostrado que los dos átomos de oxígeno de la molécula de CO_2 formada provienen de la molécula de ácido fórmico [90]. Por tanto no es necesario que el adátomo ceda oxígeno para que se produzca una catálisis efectiva del ácido fórmico. Como consecuencia, muchos más adátomos distintos se han mostrado efectivos en la catálisis del ácido fórmico. Así, el bismuto [62,91,92,93,94,95,96,97], el antimonio [95,96,98,99], el arsénico [83,95,96], el selenio [96,100], el telurio [96,101,102], el germanio [95,96], el estaño [95,96], el plomo [94,95,96,103,104], el talio [105,106], el mercurio [96] y el rutenio [107] catalizan la oxidación del ácido fórmico.

1.3. COMPORTAMIENTO DEL CO SOBRE ELECTRODOS DE PLATINO.

En los puntos anteriores se ha visto la importancia que tiene el CO en el mecanismo de oxidación del ácido fórmico y del metanol. Además, esta molécula es una sonda en el campo de la ciencia de superficies, porque es una molécula sencilla que tiene la energía de disociación mayor que cualquier molécula conocida y juega un papel muy importante dentro de la catálisis heterogénea [108]. Esto explica la gran atención que se ha prestado a esta molécula [109,110].

El CO se adsorbe fuertemente sobre las superficies de platino con un enlace similar al encontrado en los carbonilos metálicos de metales de transición. El primer modelo que explicaba las características del enlace entre el CO y la superficie del metal se debe a Blyholder [111]. En este modelo, que data de 1964, proponía un enlace del

tipo donación-retrodonación. La donación se produce del orbital híbrido sp del carbono no implicado en el enlace con el oxígeno hacia la banda d del metal, que a su vez "retrodona" (devuelve) parte de esta carga hacia el orbital $2\pi^*$ antienlazante del enlace C-O. Dependiendo del nivel de retrodonación entre la superficie del metal y el CO, el enlace C-O tendrá una mayor o menor fuerza. Esta representación del enlace es demasiado simplista, pero sigue siendo utilizada ya que es capaz de explicar gran parte del comportamiento observado para la adsorción del CO en superficies metálicas.

En el estudio de la adsorción y oxidación del CO sobre electrodos de platino se han utilizado distintos tipos de técnicas, que van desde las puramente electroquímicas, como la voltametría cíclica o la cronoamperometría, a técnicas de espectroscopía infrarroja, microscopio de efecto túnel (STM), o incluso técnicas *ex situ*, como el LEED y la espectroscopía Auger. Cada tipo de técnica proporciona una información distinta acerca del comportamiento de esta molécula en sistemas electroquímicos.

Las medidas de infrarrojo han determinado la configuración del enlace de las moléculas de CO con la superficie del platino [112,113,114,115]. Así se pueden encontrar tres bandas distintas, la primera a números de onda entre 2000 y 2100 cm^{-1} , que corresponde a CO lineal (enlazado a un solo átomo de platino superficial), otra entre 1800 y 1850 cm^{-1} que corresponde a CO doblemente enlazado o CO puente y la tercera corresponde a CO multienlazado que aparece a números de onda entre 1750 y 1800 cm^{-1} . La configuración del CO depende de la superficie de platino empleada [112,114,115,116], del recubrimiento de CO [114,115,117] y del potencial aplicado al electrodo [114,115,117,118,119]. La posición de las bandas es sensible al potencial empleado, con una variación lineal de 30 $\text{cm}^{-1} \text{V}^{-1}$. Para explicar este cambio, se han propuesto dos posibles interpretaciones. La primera supone que al aumentar el potencial disminuye la retrodonación del metal, ya que disminuye la carga superficial del mismo [120]. La segunda, propuesta por Lambert [121], es una aplicación del efecto Stark a sistemas electroquímicos, en el que el cambio de frecuencia de vibración del enlace C-O es el resultado de la interacción del campo eléctrico con los electrones polarizables de la molécula adsorbida. Usando esta variación de frecuencia de las bandas del CO adsorbido en medios acuosos y en UHV, se han propuesto relaciones entre el potencial

en UHV (fijado por la función de trabajo del metal) y el potencial aplicado al electrodo [122,123].

Las medidas electroquímicas han mostrado que la reacción de oxidación del CO es sensible a la estructura superficial del electrodo [124,125,126] y por otra parte han servido para determinar el recubrimiento de CO [127,128], a partir de la carga de oxidación del CO adsorbido, suponiendo la siguiente reacción de oxidación:



en la que por cada molécula de CO oxidada se intercambian dos electrones. Para poder determinar con exactitud el recubrimiento de CO sobre la superficie del electrodo hay que hacer una serie de correcciones en la carga de oxidación obtenida para tener en cuenta todos los procesos ocurridos simultáneamente con la oxidación del CO. El papel de molécula test del CO ha quedado patente en los estudios de desplazamiento de carga por adsorción de CO [129,130,131], que han servido para determinar la naturaleza de la reacción electroquímica causante de la aparición de los estados inusuales de adsorción en el electrodo de Pt(111) [132]. También se han estudiado las transitorias (corriente-tiempo) de oxidación del CO para estudiar aspectos cinéticos del proceso de oxidación [133].

La estructura de la capa de CO adsorbida sobre los electrodos de Pt(111) fue estudiada por primera vez por técnicas de UHV [134]. Posteriormente estudios de STM han propuesto la existencia de dos tipos de estructuras para las adcapas saturadas de CO adsorbido sobre electrodos de Pt(111). La primera es una estructura del tipo $(2 \times 2)\text{-}3\text{CO}$ con $\Theta_{\text{CO}}=0,75$ [135] para potenciales inferiores a 0,4 V, que se transforma en una estructura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19}) \text{R}23,4^\circ$ con $\Theta_{\text{CO}}=0,68$ a partir de 0,4 V [135,136]. Esta transformación tiene lugar de forma paralela a la transformación de la banda de CO multienlazado a CO puente [113,135] a esos mismos potenciales. Sobre electrodos de Pt(100) estudios de STM no han podido identificar la estructura presente en la superficie del electrodo [137,138], por lo que en este trabajo se procederá a hacer un estudio en UHV de la misma.

Como ya se ha señalado antes, el CO es el intermedio venenoso en la oxidación del ácido fórmico y del metanol, por lo que también se ha prestado atención al estudio del proceso de catálisis de la oxidación del CO. La oxidación del CO requiere aporte de oxígeno por lo que la mayoría de los adátomos que catalizan la oxidación lo hacen a través de un mecanismo bifuncional, en el que el adátomo transfiere el oxígeno necesario, aunque también se ha propuesto la existencia de un efecto electrónico para explicar la catálisis encontrada con otros adátomos [139,140,141]. Los siguientes adátomos catalizan la oxidación del CO mediante un mecanismo bifuncional: rutenio [104,107,142,143,144], bismuto [145,146], antimonio [99,145,147] arsénico [145], estaño [145], germanio [145] y plomo [145]. Respecto al rutenio, se ha comprobado que las aleaciones Pt:Ru que mejor catalizan la oxidación del CO son la que tiene una composición 50:50 [107,143].

I.4. REFERENCIAS.

1. R. Parsons y T. Van der Noot.
J. Electroanal. Chem., 257 (1988) 9.
2. C. Lamy,
Electrochim. Acta, 29 (1984) 1581.
3. M. Watanabe, M. Uchida y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 331.
4. M. Watanabe y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 191 (1985) 367.
5. C. Clavilier, C. Lamy y J.M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 125 (1981) 249.
6. C. Lamy, J.M. Lèger y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 321.
7. C. Lamy, J.M. Lèger, J. Clavilier y R. Parsons,
J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 71.

8. S.G. Sun y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 329.
9. B. Beden, S. Juanto, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 323.
10. S. Juanto, B. Beden, F. Hahn, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 327 (1987) 119.
11. S.-C. Chang, L.-W.H. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 94 (1990) 6013.
12. C. Lamy y J.M. Lèger,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94 (1990) 1021.
13. J. Clavilier y S.G. Sun,
J. Electroanal. Chem., 236 (1987) 95.
14. B. Bittins-Cattaneo, E. Santos, W. Vielstich y V. Linke,
Electrochim. Acta, 33 (1988) 1490.
15. A. Papoutsis, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 359 (1993) 141.
16. N. Markovic y P.N. Ross,
J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 499.
17. J. Sobkowski, K. Franaszczuk y K. Dobrowolska,
J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 529.
18. V.S. Bagotzky y Yu.B. Vassiliev,
Electrochim. Acta, 12 (1967) 1323.
19. V.S. Bagotzky, Yu. B. Vassiliev y O.A. Khazova,
J. Electroanal. Chem., 81 (1977) 229.
20. A. Wieckowski y J. Sobkowski,
J. Electroanal. Chem., 63 (1975) 365.
21. B. Beden, C. Lamy, A. Bewick y K. Kunimatsu,
J. Electroanal. Chem., 121 (1981) 343.

22. A. Bewick, K. Kunimatsu, S. Pons y J. Russell,
J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 451.
23. B. Beden y C. Lamy,
en "Spectroelectrochemistry, Theory and Practice", R.J. Gale ed., Plenum Press,
Nueva York, 1988, Cap. 5.
24. B. Beden, F. Hahn. S. Juanto, C. Lamy y J.-M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 225 (1987) 215.
25. K. Kunimatsu,
J. Electroanal. Chem., 140 (1982) 205.
26. K. Kunimatsu,
J. Electroanal. Chem., 145 (1983) 219.
27. K. Kunimatsu,
J. Electroanal. Chem., 213 (1986) 149.
28. K. Kunimatsu y H. Kita,
J. Electroanal. Chem., 218 (1987) 155.
29. W. Vielstich, P.A. Christensen, S.A. Weeks y A. Hamnett,
J. Electroanal. Chem., 242 (1988) 327.
30. T. Iwasita y W. Vielstich,
J. Electroanal. Chem., 242 (1988) 250.
31. L.-W.H. Leung y M.J. Weaver,
Langmuir, 6 (1990) 323.
32. T. Iwasita y F.C. Nart,
J. Electroanal. Chem., 317 (1991) 291.
33. T. Iwasita, F.C. Nart, B. López y W. Vielstich,
Electrochim. Acta, 37 (1992) 2361.
34. O. Wolter y J. Heitbaum,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984) 2.

35. J. Willsau y J. Heitbaum,
J. Electroanal. Chem., 161 (1984) 93.
36. S. Wilhelm, T. Iwasita y W. Vielstich,
J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 383.
37. S. Wilhelm, W. Vielstich, H.W. Buschmann y T. Iwasita,
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 377.
38. T. Iwasita, E. Santos y W. Vielstich,
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 367.
39. B. Beden, F. Hahn, S. Juanto, C. Lamy y J.-L. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 225 (1987) 215.
40. B. Beden, F. Hahn, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 301 (1991) 129.
41. M.I.S. Lopes, B. Beden, F. Hahn, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 313 (1991) 323.
42. M.I. Lopes, I. Fonseca, P. Olivi, B. Beden, F. Hahn, J.M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 346 (1993) 415.
43. K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang y R.I. Masel,
J. Phys. Chem., 96 (1992) 8508.
44. E. Herrero, K. Franaszczuk y A. Wieckowski,
J. Phys. Chem., 98 (1994) 5074.
45. W. Vielstich y X. Xia,
J. Phys. Chem., aceptado.
46. O.A. Petry, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin y Hira Lal
J. Electroanal. Chem., 10 (1965) 253.
47. H. Binder, A. Köhling y G. Sandstede,
En "From Electrocatalysis to Fuel Cells" (G. Sandstede, ed.), U. of Washington
Press, Seattle 1972.

48. M. Watanabe y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 60 (1975) 267.
49. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 209 (1986) 151.
50. B. Beden, F. Kardigan, C. Lamy y J.-M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 127 (1981) 75.
51. A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo,
Electrochim. Acta, 37 (1992) 1317.
52. K. Franaszczuk y J. Sobkowski,
J. Electroanal. Chem., 327 (1992) 235.
53. E. Herrero, K. Franaszczuk y A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 361 (1993) 269.
54. M. Krausa y W. Vielstich,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
55. M.M.P. Janssen y J. Moolhuysen,
J. Catal., 46 (1977) 280.
56. M.M.P. Janssen y J. Moolhuysen,
Electrochim. Acta, 21 (1976) 861.
57. M.M.P. Janssen y J. Moolhuysen,
Electrochim. Acta, 21 (1976) 869.
58. J. Sobkowski, K. Franaszczuk y A. Piasecki,
J. Electroanal. Chem., 196 (1985) 145.
59. B. Bittins-Cattaneo y T. Iwasita,
J. Electroanal. Chem., 238 (1987) 151.
60. Yu.B. Vassiliev, V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova y A.A. Mikhailova,
J. Electroanal. Chem., 97 (1979) 63.
61. E.P.M. Leiva y M.C. Giordano,
J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 1305.

62. S.A. Campbell y R. Parsons,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 833.
63. A.N. Haner y P.N. Ross,
J. Phys. Chem., 95 (1991) 3740.
64. M. Watanabe y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 60 (1975) 256.
65. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 229 (1987) 385.
66. S.-C. Chang, Y. Ho y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 265 (1992) 81.
67. T. Iwasita, F.C. Nart y W. Vielstich,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 94 (1990) 1030.
68. P.N. Ross,
Electrochim. Acta, 36 (1991) 2053.
69. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross y E. J. Cairns,
J. Phys. Chem., 97 (1993) 12020.
70. M.R. Andrew, J.S. Drury, B.D. McNicol, C. Pinnington y R.T. Short,
J. Appl. Electrochem., 6 (1976) 93.
71. F. Kardigan, B. Beden, J.-M. Lèger y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 125 (1982) 89.
72. A. Hamnett y B.J. Kennedy,
Electrochim. Acta, 33 (1988) 1613.
73. J.B. Goodenough, A. Hamnett, B.J. Kennedy, R. Manoharan y S.A. Weeks,
Electrochim. Acta, 35 (1990) 199.
74. P.A. Christensen, A. Hamnett, J. Munk y G.L. Troughton,
J. Electroanal. Chem., 370 (1994) 251.
75. T. Frelink, W. Visscher y J.A.R. van Veen
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1871.

76. T. Frelink, W. Visscher y J.A.R. van Veen,
J. Electroanal. Chem., 382 (1995) 65.
77. S. Wasmus y W. Vielstich,
J. Appl. Electrochem., 23 (1993) 120.
78. J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy y J.M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 321.
79. S. Motoo y N. Furuya,
J. Electroanal. Chem., 184 (1985) 303.
80. R.R. Adzic, A.V. Tripkovic y V.B. Vesovic,
J. Electroanal. Chem., 204 (1986) 329.
81. S. Motoo y N. Furuya,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987) 457.
82. J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 236 (1987) 87.
83. A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 305 (1991) 229.
84. J. Clavilier y S.G. Sun,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 471.
85. S.-G. Sun, Y. Lin, N.H. Li y J.-Q. Mu,
J. Electroanal. Chem., 370 (1994) 273.
86. B. Beden, A. Bewick y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 148 (1983) 147.
87. S.G. Sun, J. Clavilier y A. Bewick,
J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 147.
88. A. Capon y R. Parsons,
J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 205.
89. J. Willsau y J. Heitbaum.,
J. Electrochim. Acta, 31 (1986) 943.

90. O. Wolter, J. Willsau y J. Heitbaum,
J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1635.
91. J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 89.
92. J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 261 (1989) 113.
93. S.-C. Chang, Y. Ho y M.J. Weaver,
Surf. Sci 265 (1992) 81.
94. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 188 (1985) 111.
95. M. Watanabe, M. Horiuchi y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 250 (1988) 117.
96. M. Shibata, O. Takahashi y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 249 (1988) 253.
97. M. Shibata, N. Furuya, M. Watanabe y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 263 (1989) 97.
98. A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 101.
99. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
100. M.J. Llorca, E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 373 (1994) 217.
101. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 383 (1995) 145.
102. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
103. M. Watanabe, Y. Furiuchi y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 191 (1985) 367.

104. T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor y X. Xia,
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1817.
105. Th. Hartung, J. Willsau y J. Heitbaum,
J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 135.
106. V.E. Kazarinov, R.R. Adzic, V.N. Andreev y A.N. Zhuchkov
J. Electroanal. Chem., 270 (1989) 137.
107. H. A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross y E.J. Cairns,
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1825.
108. J.T. Yates,
Surf. Sci., 299/300 (1994) 731.
109. K. Ashley y S. Pons,
Chem. Rev., 88 (1988) 673.
110. B. Beden, C. Lamy, N.R. de Tacconi y A.J. Arvia,
Electrochim. Acta, 35 (1990) 691.
111. G. Blyholder,
J. Phys. Chem., 68 (1964) 2722.
112. S. Watanabe, Y. Kinomoto, F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito,
J. Electron Spec. Rel. Phenom., 54/55 (1990) 1205.
113. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito,
Surf. Sci., 223 (1989) 493.
114. S.-C. Chang, L.W. H. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 5341.
115. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 238 (1990) 142.
116. Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi y M. Ito,
Surf. Sci., 242 (1991) 538.
117. C.S. Kim, T. Tornquist y C. Korzeniewski,
J. Phys. Chem., 97 (1993) 6484.

118. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito,
J. Phys. Chem., 92 (1988) 3320.
119. X. Jiang y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 275 (1992) 237.
120. N.K. Ray y A.B. Anderson,
J. Phys. Chem., 86 (1982) 4851.
121. D. Lambert,
Solid. State Commun. 51 (1984) 197.
122. M.J. Weaver,
Appl. Surf. Sci., 67 (1993) 147.
123. N. Kizhakevariam, X. Jiang y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 100 (1994) 6750.
124. B. Beden, S. Bilmes, C. Lamy y J.M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 149 (1983) 295.
125. J.M. Lèger, B. Beden y C. Lamy,
J. Electroanal. Chem., 170 (1984) 305.
126. L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani y A. Wieckowski,
Surf. Sci., 199 (1988) 183.
127. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 191.
128. J.M Orts, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem. 327 (1992) 261.
129. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 489.
130. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem. 360 (1993) 325.
131. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 265.

132. R.R. Adzic, F. Feddrix, B.Z. Nikolic y E. Yeager,
J. Electroanal. Chem., 341 (1992) 287.
133. E. Santos, E.P.M. Leiva y W. Vielstich,
Electrochim. Acta 36 (1991) 555.
134. D. Zurawski, M. Wasberg y A. Wieckowski,
J. Phys. Chem., 94 (1990) 2076.
135. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Chem. Phys. 101 (1994) 1648.
136. I. Oda, J. Inukay y M. Ito,
Chem. Phys. Lett., 203 (1993) 99.
137. C.M. Vitus, S.-C. Chang, B.C. Schardt y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 95 (1991) 7559.
138. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Electroanal. Chem., 373 (1994) 245.
139. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 194 (1985) 261.
140. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 194 (1985) 175.
141. W.-F. Lin, S.-G. Sun y Z.-W. Tian,
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 1.
142. M. Watanabe y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 60 (1975) 275.
143. H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross y E.J. Cairns,
J. Phys. Chem., 98 (1994) 617.
144. R. Ianniello, V.M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper y A. Wallaw
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1863.
145. M. Watanabe, M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 187 (1985) 161.

146. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 241 (1991) 11.

147. S.G. Sun, J. Noël y J. Lipkowski,
J. Electroanal. Chem., 278 (1990) 205.

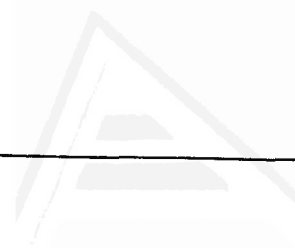
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO II.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

II.1. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

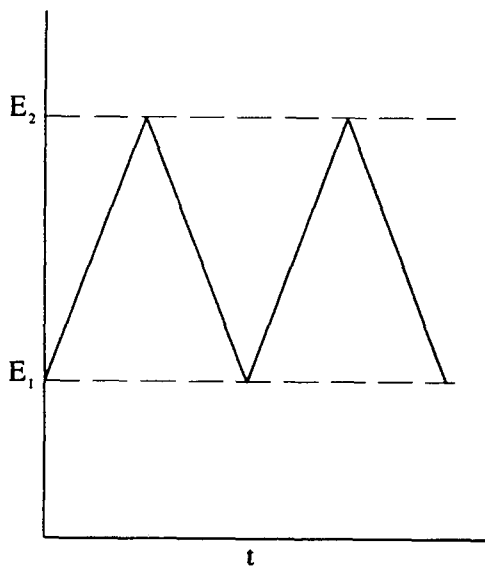


Figura II.1. Programa de potencial aplicado al electrodo en las experiencias de voltametría cíclica.

La voltametría cíclica consiste en el registro de la respuesta en corriente obtenida al hacer variar con el tiempo el potencial del electrodo de trabajo entre unos potenciales E_1 y E_2 . Normalmente el programa de potencial aplicado al electrodo tiene una forma triangular, como se muestra en la figura II.1, en la que la velocidad de barrido indica la variación del potencial con el tiempo. La voltametría cíclica ha sido una técnica ampliamente utilizada, ya que permite observar de forma rápida y sencilla a qué potenciales están teniendo lugar los distintos procesos, e

identificar el tipo de proceso: reversible, irreversibles, con adsorción ...

Como en los sistemas que se van a estudiar en este trabajo están implicadas especies que se adsorben sobre el electrodo, las respuestas que se obtienen por voltametría cíclica tienen unas características determinadas. Para procesos reversibles, la densidad de corriente es proporcional a la velocidad de barrido, y se obtienen picos de oxidación y de reducción simétricos con potenciales de pico iguales para los procesos de oxidación y de reducción. Este es el caso de la adsorción de hidrógeno sobre un electrodo de platino. Para procesos cuasi-reversibles, los picos dejan de ser simétricos y los potenciales de los picos de oxidación y de reducción son distintos.

Dentro de este tipo de sistemas están algunos adátomos adsorbidos sobre electrodos de platino, como por ejemplo el telurio adsorbido sobre el electrodos de Pt(111) (véase apartados III.5. y III.6). Los sistemas irreversibles dan únicamente un tipo de pico, bien de oxidación bien de reducción, dependiendo del tipo de proceso, y con una forma de pico que no tiene por qué ser simétrica. Un ejemplo típico de estos procesos es la oxidación del CO adsorbido sobre electrodos de platino a CO₂ que proporciona un pico agudo y generalmente asimétrico.

El hecho de conocer la variación del potencial con el tiempo va a permitir determinar la cargas implicadas en los distintos procesos. Al ser un barrido de potencial lineal, el potencial aplicado se puede expresar en función del tiempo con la siguiente ecuación:

$$E(t) = E_1 + vt \quad (II.1)$$

donde $E(t)$ es el potencial aplicado en función del tiempo, E_1 es el potencial inicial de ese barrido y v es la velocidad de barrido. Como se sabe, la carga se define como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt \quad (II.2)$$

Para un proceso que tiene lugar entre un potencial inicial E_i y un potencial final E_f , podemos hacer un cambio de variable en la ecuación II.2 usando la ecuación II.1, de forma que se obtiene:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} I(t) dE \quad (II.3)$$

es decir, la carga es proporcional al área encerrada bajo la curva de intensidad-potencial e inversamente proporcional a la velocidad de barrido. Esta expresión ha sido utilizada en el cálculo de todas las cargas obtenidas en este trabajo.

II.2. CRONOAMPEROMETRÍA.

En una técnica que consiste en registrar las curvas corriente frente a tiempo obtenidas al aplicar un potencial determinado al electrodo de trabajo. Esta técnica permite la obtención de parámetros cinéticos de la reacción, siempre que se utilice el modelo adecuado para el tipo de reacción que está teniendo lugar. La forma de las curvas dependerá de la etapa que controle la reacción que sucede sobre el electrodo. Para reacciones controladas por difusión la corriente responde a la ecuación de Cottrell:

$$|I| = \frac{nFc\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (II.4)$$

donde D es el coeficiente de difusión, n el número de electrones intercambiado en la reacción, F la constante de Farady, c la concentración de la especie que reacciona en disolución y t el tiempo. Un buen criterio para determinar que una reacción está controlada por difusión es representar I frente a $t^{-1/2}$; si se obtiene una representación lineal, la reacción está controlada por difusión. Para procesos controlados por la cinética de la reacción, el tipo de curva depende del tipo de cinética presente. Para el caso de la oxidación del metanol, en el apartado V.2. se describe el tipo de comportamiento esperable para la oxidación del metanol, de acuerdo con la cinética propuesta.

II.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA EN SISTEMA ELECTROQUÍMICOS.

Con esta técnica se pretende estudiar las especies adsorbidas sobre el electrodo. La espectroscopía infrarroja en sistemas electroquímicos es una espectroscopía de absorción-reflexión, es decir se basa en el análisis de la radiación reflejada sobre el electrodo de trabajo al atravesar un medio absorbente. Dos son los principales problemas que afectan a las medidas. El primero es la gran cantidad de radiación absorbida por la disolución, especialmente en medios acuosos, que absorben fuertemente en las zonas del infrarrojo medio y lejano. El segundo problema es que el número de moléculas que se va a estudiar es muy pequeño, a menudo menos de una monocapa, lo que requiere el empleo de detectores muy sensibles. Además, hay que

distinguir entre la absorción de adcapa adsorbida sobre el electrodo y la absorción del resto de la disolución.

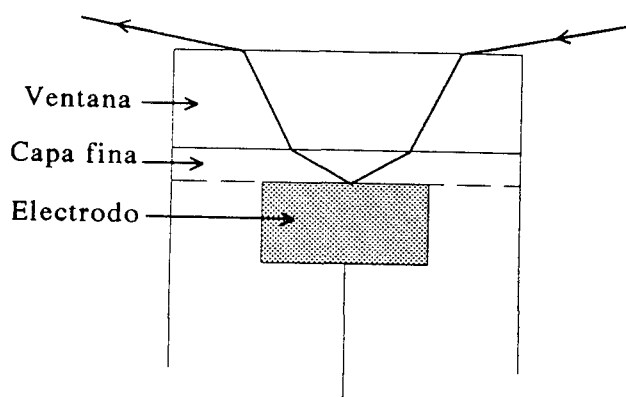


Figura II.2. Disposición de la célula de capa fina para las experiencias de espectroscopía infrarroja.

Para reducir en lo posible la absorción del agua, se trabaja en una disposición de célula en capa fina, con el electrodo de trabajo (normalmente pulido con terminación tipo espejo) presionado contra la ventana, de tal forma que sólo deja un espesor de disolución de unos cuantas micras. De esta forma, la radiación incidente pasa por la ventana y la capa fina de disolución, se refleja en el electrodo y se focaliza en el detector (fig. II.2).

Para poder distinguir entre la absorción producida por las moléculas adsorbidas sobre la adcapa y el resto, hay que tener en cuenta las reglas de selección: se puede afirmar que solamente darán señal en el infrarrojo aquellas moléculas que tengan momento dipolar perpendicular a la superficie del electrodo. Esto hace que solamente la luz polarizada p (cuyo vector de campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia) sea absorbida por las moléculas en la superficie del electrodo, mientras que la luz polarizada s (cuyo vector es perpendicular al plano de incidencia) no lleve apenas información sobre las moléculas adsorbidas.

Se han sido utilizado varias técnicas distintas para distinguir la señal de absorción procedente de las moléculas adsorbidas sobre el electrodo de la procedente del resto de la disolución. La primera que se utilizó fue el EMIRS (*Electrochemical Modulated Infrared Reflectance Spectroscopy*), que utiliza un monocromador dispersivo para barrer el rango de frecuencias deseado. El potencial del electrodo se modula con una señal

pulsante que suele tener una amplitud de alrededor de 100 mV y con una frecuencia de 1-10 Hz. Al modular el potencial del electrodo, se puede producir un cambio en la reflectancia del mismo. Este cambio puede ser debido a varios factores, entre ellos: a un cambio en el recubrimiento de las especies adsorbidas, a cambios en la naturaleza del enlace de las especies adsorbidas, a migración de iones y a reacciones de transferencia de electrones que generen o consuman especies de la interfase. Un detector síncrono con la señal de modulación permite distinguir entre las señales de las especies adsorbidas que están sufriendo un cambio al modular el potencial y el resto de sustancias presentes en la disolución. Las bandas que suelen aparecer son de diversos tipos: i) bandas positivas, que reflejan la aparición de sustancias nuevas sobre la superficie, ii) bandas negativas que aparecen cuando una especie determinada es consumida por una reacción electroquímica y iii) bandas bipolares, si lo que sucede es que la frecuencia de vibración de la molécula cambia con el potencial. Aquellas moléculas adsorbidas que no sufran cambio con el potencial de modulación (o cuyo cambio sea muy pequeño), no serán detectadas.

El IRRAS (*Infrared Reflection Absorption spectroscopy*) se basa en el empleo de radiación modulada entre las componentes de polarización s y p con un modulador fotoelástico. Como las especies adsorbidas sólo son sensibles a la radiación p, esto permite distinguirlas del resto. Un amplificador lock-in permite desmodular la señal de absorción obtenida en las dos componentes y obtener el espectro. Normalmente se suele representar la intensidad de absorción normalizada $(I_p - I_s)/(I_p + I_s)$.

Por último, en el SNIFTIRS (*Subtractively Normalized Interfacial Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) se registran los interferogramas a distintos potenciales, para posteriormente referirlos todos a los obtenidos a un potencial determinado, representando el espectro en términos de $\Delta R/R$. De esta forma, si al potencial de referencia la especie que se desea estudiar no está presente en la superficie del electrodo, se pueden obtener los espectros absolutos de dicha especie. Se trata de una técnica de transformada de Fourier, por lo que emplea una radiación policromática. Con respecto a las técnicas con monocromador dispersivo, presentan una mejor relación señal-ruido y la adquisición de los espectros es mucho más rápida.

II.4. TÉCNICAS DE UHV. DIFRACCIÓN DE ELECTRONES LENTOS Y ESPECTROSCOPIA AUGER.

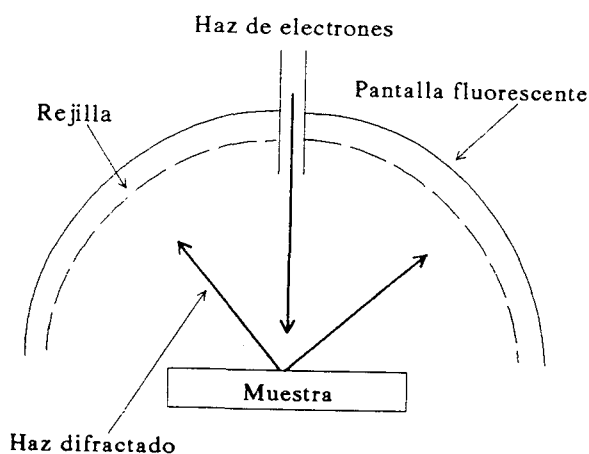


Figura II.3. Esquema de un montaje LEED.

generar un diagrama de difracción que proporciona información a cerca del tipo de red periódica de la superficie del monocristal.

El esquema típico de un montaje LEED se muestra en la figura II.3. El haz de electrones incide perpendicularmente sobre la superficie. Aproximadamente un 1-5 % de los electrones serán dispersados elásticamente y darán un diagrama de interferencia sobre la pantalla fluorescente. Aparecerán manchas de difracción brillantes cuando se tengan dominios bien ordenados de un tamaño de al menos $100 \times 100 \text{ \AA}^2$. El diagrama de difracción obtenido es la imagen de la red superficial en el espacio recíproco. Para obtener la red en el espacio real se tiene que invertir el diagrama LEED.

La espectroscopía Auger proporciona información a cerca de las especies que se encuentran en la superficie del electrodo. El efecto Auger consiste en la emisión de un segundo electrón después que una radiación de alta energía haya expelido un electrón de los niveles más internos del átomo superficial. Este hueco creado en los niveles

La difracción de electrones lentos (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED) es una técnica que se emplea para determinar la estructura superficial de los monocristales. La naturaleza dual de los electrones permite que puedan experimentar un proceso de difracción. En las experiencias de LEED, la energía de los electrones está comprendida entre 10 y 500 eV, que se corresponde con unas longitudes de onda de entre 4 y $0,5 \text{ \AA}$, valores que están dentro del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas.

De esta forma, los electrones pueden

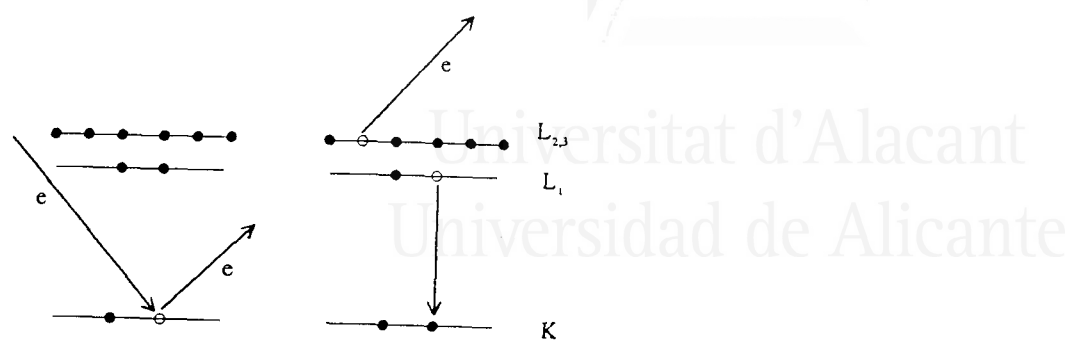
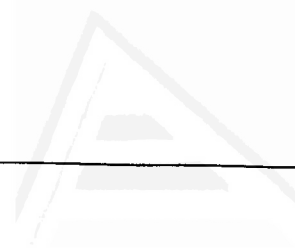


Figura II.4. Representación esquemática de la emisión de un electrón Auger.

internos es inestable y rápidamente un electrón de un nivel superior cae en el nivel inferior. La energía liberada en este proceso puede dar lugar a la emisión de radiación (fluorescencia de rayos X) o puede ser utilizada en la emisión de un segundo electrón, lo que se denomina efecto Auger (fig. II.4).

La espectroscopía Auger se utiliza normalmente para determinar la pureza o la ausencia de contaminación de las superficies. Al estar implicados los niveles más internos, la energía de los electrones Auger depende principalmente del tipo de átomo emisor. Los niveles internos de cada elemento tienen una energía determinada, lo que hace que cada elemento tenga su propio espectro de emisión. De esta forma se pueden determinar los átomos presentes en posiciones próximas a la superficie. (La penetración de los electrones incidentes suele alcanzar a varias capas. Por este motivo la información que proporciona no se restringe sólo a la capa más externa, sino que también hay información sobre las capas adyacentes a ésta.) La intensidad de las distintas señales puede ser utilizada para determinar el recubrimiento de las distintas especies en la superficie, una vez calibradas. La estructura fina del espectro Auger puede incluso proporcionar información acerca del entorno químico de los átomos, ya que la energía de los niveles internos se ve ligeramente modificada por el entorno químico.



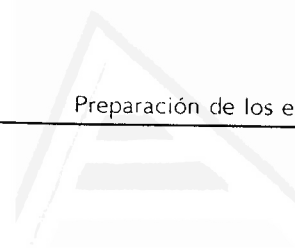
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO III.

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

III.1. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS MONOCRISTALINOS.

Los electrodos monocristalinos son fabricados de acuerdo con el método desarrollado por Clavilier [1,2]. El electrodo monocristalino se prepara a partir de un hilo de platino que se funde dando lugar a una esfera monocristalina. La esfera se orienta determinando la posición de las facetas (111) y (100), y se corta y pule de acuerdo con la orientación deseada.

Antes de cada experiencia es necesario tratar el electrodo para limpiar y reordenar la superficie del mismo. Para ello se somete el electrodo a un tratamiento térmico consistente en calentarlo a la llama hasta una temperatura de aproximadamente 1300°C. A esta temperatura se oxidan todas las impurezas orgánicas adsorbidas sobre el platino y se reordena la superficie al aumentar la movilidad de los átomos de superficiales con la temperatura. Tras el tratamiento térmico, el electrodo se deja enfriar y posteriormente se enjuaga con agua ultrapura. La gota de agua que queda adsorbida sobre la superficie protege el electrodo de posibles contaminaciones durante el proceso de transferencia hasta la célula electroquímica. Si el proceso de enfriamiento del electrodo se realiza al aire, la superficie del electrodo adsorbe oxígeno. Para los electrodos de Pt(100) y Pt(110) la adsorción de oxígeno conlleva una pérdida de orden a larga distancia [2]. Para minimizar la adsorción de oxígeno el electrodo es enfriado en una atmósfera reductora H_2/Ar .

Una vez preparado el electrodo, se introduce en la célula electroquímica a potencial controlado para su caracterización. Para que únicamente la superficie bien ordenada del electrodo esté en contacto con la disolución se emplea el método de contacto por capilaridad [3]. La caracterización del electrodo se realiza por medio de la voltametría cíclica, que permite determinar el grado de ordenación de la superficie

y asegurar la ausencia de contaminación tanto de la superficie del electrodo como en la disolución electrolítica. Esto es posible gracias a la sensibilidad de los procesos de adsorción sobre platino al orden a larga distancia, a la presencia de defectos superficiales, así como a la existencia de contaminación. Las características voltamétricas de los electrodos monocristalinos de platino van a ser detalladas en el apartado siguiente.

Los electrodos utilizados en las medidas de ultra alto vacío se prepararon de acuerdo al procedimiento habitual en esta técnica: bombardeo con argón durante 10 minutos y calentamiento a unos 1000°C durante 30 minutos. Antes de transferirlos a la cámara electroquímica se realiza un espectro Auger, para asegurar la ausencia de contaminación superficial, y se registra el diagrama LEED, que determina el orden superficial de la muestra. Tras estas medias el electrodo se transfiere a la célula electroquímica, donde es caracterizado de la misma forma que los demás electrodos.

III.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO.

Como el electrolito soporte empleado habitualmente en esta tesis es 0,5 M H_2SO_4 , se va a proceder a describir el comportamiento voltamétrico de los distintos electrodos monocristalinos en este medio. En el caso de que se emplee otro electrolito soporte, el comportamiento electroquímico de los electrodos de platino será explicado en ese momento. Las características voltamétricas de los electrodos no dependen del método de preparación de los mismos (electrodos preparados en ultra alto vacío [4,5,6], por adsorción de yodo [7,8] y por el método de Clavilier [1,2] tienen la misma respuesta voltamétrica) y sólo dependen de la estructura superficial del electrodo.

Pt(111). El perfil voltamétrico de este electrodo en H_2SO_4 0,5 M se muestra en la figura III.1. Este electrodo presenta un proceso de adsorción-desorción en la región comprendida entre 0,06 y 0,5 V. Esta zona de adsorción puede subdividirse en dos regiones distintas. La primera corresponde a los denominados estados de adsorción usuales, y que corresponden a los procesos de adsorción-desorción que tienen lugar a potenciales inferiores a 0,3 V. La reacción que tiene lugar en esta zona es el proceso de

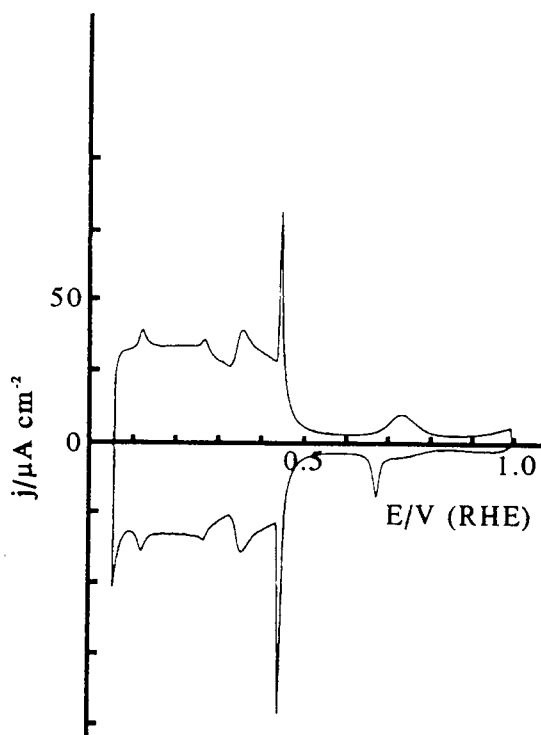
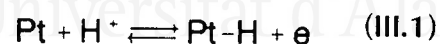


Figura III.1. Perfil voltamétrico del electrodo de Pt(111) en H_2SO_4 0,5 M. (Velocidad de barrido 50 mV s^{-1}).

adsorción-desorción de hidrógeno de acuerdo con la reacción siguiente:



aunque también es posible que la señal voltamétrica corresponda al proceso de adsorción de hidronio [9].

La segunda zona corresponde a los estados de adsorción que aparecen entre 0,3 y 0,5 V. La posición de dichos estados de adsorción depende de la concentración de los aniones (bi)sulfato presentes en la disolución; cuanto mayor es la concentración de sulfato,

el potencial de los estados inusuales se desplaza hacia potenciales más negativos. Además, las experiencias con radiotrazadores demuestran que paralelamente a la aparición de los estados inusuales hay un proceso de adsorción de bisulfato [10]. Se han señalado dos procesos distintos como responsables de la aparición de estos estados: bien se trata de un proceso de adsorción-desorción de hidrógeno acoplado a la desorción-adsorción de aniones de acuerdo con la reacción (III.1) [11], o bien se trata de un proceso de adsorción aniónica, probablemente de bisulfato [12], con transferencia de carga de acuerdo con la siguiente reacción:



Las experiencias de desplazamiento de carga con CO [13,14,15] y con yodo [16] demuestran que la reacción de adsorción que ocurre en la zona de los estados inusuales es la de la adsorción aniónica con transferencia de carga (reacción III.2).

El pico agudo que aparece a potenciales de 0,44 V está relacionado con un proceso de transición de fase en la adcapa de bisulfato adsorbido [17], ligado al orden a larga distancia de la superficie de Pt(111) [18,19].

Este plano es el más resistente al proceso de oxidación superficial. En este medio y para electrodos bien ordenados la oxidación superficial comienza a potenciales superiores a 1,2 V. La oxidación superficial supone la pérdida del orden a larga distancia con la creación de defectos al azar constituidos por una serie de clusters de Pt(111) de unos pocos átomos de altura [20].

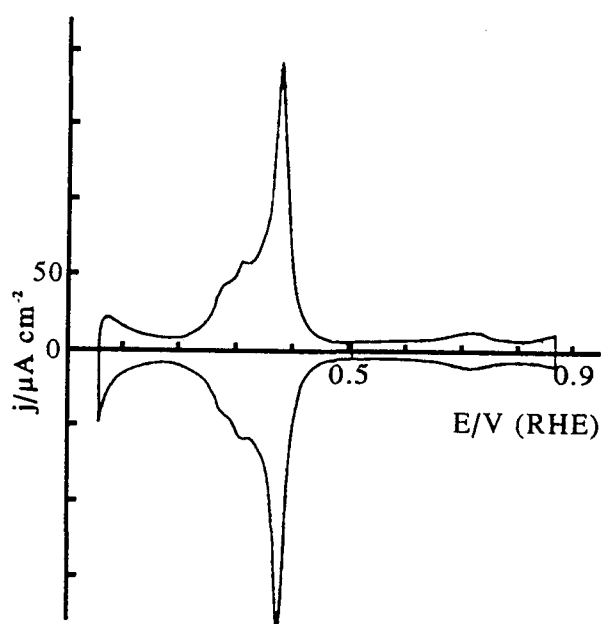


Figura III.2. Perfil voltamétrico del electrodo de Pt(100) en H_2SO_4 0,5 M.

Pt(100). El electrodo de Pt(100) enfriado en atmósfera reductora presenta el perfil voltamétrico de la figura III.2. Presenta un pico característico a un potencial de 0,37 V, con un hombro a un potencial de 0,26 V. Medidas de radiotrazadores [21] y de desplazamiento de carga por CO [22] determinan que el comienzo de la adsorción de aniones coincide aproximadamente con el pico a 0,36 V. Como ocurre para el electrodo de Pt(111), el proceso de adsorción de aniones tiene lugar con transferencia de carga de acuerdo a la reacción III.2. Los procesos de ad-

adsorción desorción que aparecen a potenciales más bajos corresponden al proceso de adsorción desorción de hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

Como se verá en el apartado XI.1, el presente perfil voltamétrico corresponde a una estructura superficial (1x1), a diferencia de lo que ocurre en ultra alto vacío donde esta superficie presenta una estructura superficial reconstruida del tipo hexagonal. La comparación con superficies escalonadas con terraza (100) [2,23], indica que la

presencia del pico a 0,37 V es característico de superficies con un orden superficial a larga distancia.

La adsorción de oxígeno, tanto tras el tratamiento térmico [2] como por polarizar el electrodo a potenciales superiores a 0,90 V [11,24], supone la pérdida del orden a larga distancia y lleva a perfiles voltamétricos distintos, en los que el pico a 0,37 V desaparece y se desarrolla el pico a 0,26 V, característico de las superficies escalonadas [2]. Estas observaciones han sido comprobadas experimentalmente por medio de STM [25].

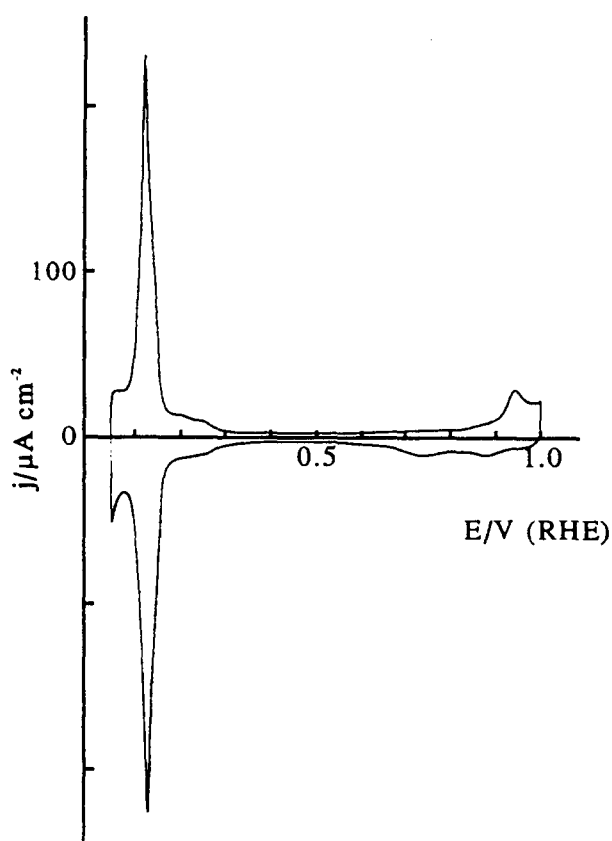


Figura III.3. Perfil voltamétrico del electrodo de Pt(110) en H_2SO_4 0,5 M.

Pt(110). Este electrodo monocristalino enfriado en atmósfera reductora presenta un pico voltamétrico a un potencial de 0,125 V (fig. III.3). Este pico es significativamente más agudo que el obtenido por enfriamiento en presencia de oxígeno [26], lo que se atribuye a un mayor orden bidimensional. Sobre este electrodo también se produce la adsorción de aniones (bi)-sulfato, que tiene lugar coincidiendo con el final de la desorción de hidrógeno [13].

En UHV, esta superficie presenta varias reconstrucciones, siendo la más común la (1x2) [27]. Sin embargo, la estructura superficial de este electrodo en sistemas electroquímicos no se conoce, ya que no hay ningún estudio *in situ* para este electrodo, que determine la estructura superficial y su dependencia con el potencial.

III.3. MODIFICADORES SUPERFICIALES EN ELECTROQUÍMICA.

La incorporación de distintas especies a la superficie del electrodo modifica sus propiedades superficiales y por ello altera el comportamiento electroquímico del electrodo. Es por tanto que la modificación superficial del electrodo se ha considerado siempre como una de las posibilidades a la hora de aumentar la actividad catalítica del mismo frente a una determinada reacción. Dentro de las especies utilizadas para la modificación superficial de los electrodos se pueden usar tanto moléculas como átomos que pueden estar incorporados al electrodo, como es el caso de las aleaciones, o depositados sobre la superficie.

Dejando de un lado las modificaciones superficiales producidas por moléculas, existen varios métodos para modificar un electrodo metálico por un átomo. Como caso más sencillo, está el depósito de átomos, generalmente un metal, a potenciales en los que termodinámicamente ocurre el depósito masivo. Controlando el tiempo y la corriente de depósito y conociendo la reacción de depósito que ocurre sobre el electrodo, se podrá determinar las cantidades de átomos depositados sobre la superficie. Por tanto, requiere un control preciso tanto de la corriente como del tiempo de depósito, especialmente difícil cuando las cantidades de átomos que hay que depositar son pequeñas. Con este método se pueden depositar desde submonocapas a cientos de capas. Para tener un verdadero electrodo modificado, el depósito debe restringirse a cantidades inferiores a las 10 capas, ya que a partir de ese momento la influencia del metal soporte sobre las propiedades de la superficie sería nula. En este último caso se dejaría de tener un electrodo de metal inicial modificado por el segundo, para tener un electrodo del metal depositado soportado sobre el primer metal. Este método requiere que el depósito sea estable fuera de las condiciones que se usaron para depositar los adátomos. Las condiciones de depósito también pueden influir en la naturaleza del mismo por lo que requiere un estudio de la influencia de la densidad de corriente de depósito sobre la estructura final.

La segunda técnica que se ha empleado es la deposición a potenciales a los que el depósito masivo no ocurre o UPD [28,29] (de las iniciales en inglés de *under*

potential deposition). En concreto, para el caso de metales, éstos se depositan a potenciales más positivos que el termodinámico, gracias a la existencia de un enlace entre los átomos del metal sustrato y los átomos que se depositan (adátomos) más fuerte que entre los propios átomos que se depositan en el depósito masivo. Por la necesaria interacción entre el adátomo y los átomos del metal sustrato, el fenómeno de UPD se restringe al depósito de una primera monocapa, o a lo sumo de una segunda monocapa [30]. La típica reacción que ocurre en un proceso de UPD es la siguiente:



La reacción de depósito del metal es una reacción reversible y por lo tanto requiere la presencia en disolución de alguna especie oxidada de los adátomos que se desea depositar. Como toda reacción en que las interacciones con la superficie del electrodo son determinantes, las reacciones de UPD son sensibles a la estructura superficial del sustrato [31]. Además, el recubrimiento superficial del adátomo depende del potencial aplicado [30]. Esto representa una de las principales desventajas del método, ya que dificulta la interpretación de los resultados obtenidos en electrocatálisis en experimentos con potencial variable. Otra desventaja es que las distintas especies que se encuentran en disolución y que puedan adsorberse sobre la superficie del electrodo, pueden modificar la estructura superficial de la adcapa y el recubrimiento a un potencial determinado. Así, se ha comprobado que el recubrimiento de la plata sobre electrodos de Au(111) depende la naturaleza del anión presente en la disolución [32,33]. Siendo esto así, se hace necesario conocer el comportamiento de la UPD en presencia de las sustancias cuya reacción se desea catalizar. Sin esta información estructural (sin conocer ni el recubrimiento ni la estructura superficial), es difícil sacar conclusiones acerca de la influencia de un modificador superficial en las reacciones que tienen lugar sobre la superficie del electrodo.

La adsorción irreversible de adátomos es la técnica de modificación superficial que se ha desarrollado más recientemente [34,35,36]. Se basa en la propiedad que presentan distintos cationes para depositarse espontáneamente en forma de especie neutra sobre la superficie de un metal. Durante la adsorción la reacción que tiene lugar es la siguiente:



La reacción de depósito es irreversible; una vez ocurrida, no requiere la presencia de los cationes metálicos en la disolución, a diferencia de lo que ocurría en la UPD. El mecanismo concreto de depósito del adátomo no se conoce, pero se han propuesto varios para explicar el depósito espontáneo del adátomo, entre ellos: reacción de desproporción del catión [37], reacción con el hidrógeno adsorbido sobre el electrodo de platino [34] o mecanismo de pila local con la formación de PtOH [36]. Dependiendo de las condiciones de depósito (tiempo de adsorción y concentración de la disolución que contiene el catión metálico que se va a depositar) se pueden lograr distintos valores de recubrimiento del adátomo, que pueden llegar hasta una monocapa. Los adátomos así depositados suelen presentar un comportamiento redox en superficie, es decir, se pueden oxidar superficialmente sin que implique su disolución, siguiendo la siguiente reacción:



Gracias a la existencia de este proceso redox superficial, se puede determinar el recubrimiento del adátomo. Dentro de este caso se encuentran los adátomos de bismuto [24,36,38,39,40], antimonio [41], arsénico [40,41,42] plomo [38,43], estaño [44], germanio [45], selenio [46] y telurio [47]. Además de estos adátomos, el método de la adsorción forzada se ha utilizado para depositar otros adátomos, como el paladio [48,49,50] o el rodio [22]. También se han utilizado electrodos modificados por azufre [51,52].

La técnica de adsorción irreversible de adátomos resulta muy apropiada para el trabajo en electrocatálisis porque proporcionan una serie de electrodos modificados estables en un rango amplio de recubrimientos, que se pueden caracterizar un electrolito soporte y se pueden transferir a una nueva célula dónde se realicen los estudios de catálisis. Por este motivo se ha elegido como técnica de modificación de superficies. De entre todos los adátomos estudiados sobre electrodos monocristalinos de platino, se seleccionaron los sistemas adátomo-plano de base que están mejor caracterizados y de los que se va hacer una explicación más detallada a continuación.

III.4. OBTENCIÓN DE LOS ELECTRODOS MONOCRISTALINOS MODIFICADOS POR ADÁTOMOS.

Una vez que el electrodo de platino ha sido preparado de acuerdo con la técnica descrita en el apartado III.1 y caracterizado electroquímicamente, se saca de la célula electroquímica y se pone en contacto con una disolución que contiene una especie iónica del adátomo que se desea depositar. La concentración de la disolución y el tiempo de contacto del electrodo con esta disolución depende de la cantidad de adátomo que se desea depositar. Las disoluciones empleadas en el depósito de los adátomos se dan en la tabla III.1.

Adátomo	Disolución
As	As ₂ O ₃ en H ₂ SO ₄ 0,5 M [41]
Sb	Sb ₂ O ₃ en H ₂ SO ₄ 0,5 M [41]
Bi	Bi ₂ O ₃ en H ₂ SO ₄ 0,5 M [36]
S	NaS ₂ en H ₂ O
Se	SeO ₂ ·x H ₂ O en H ₂ O [46]
Te	TeO ₂ en HClO ₄ 1 M [47]
Sn	SnO en H ₂ O [44]
Pb	Pb(NO ₃) ₂ en H ₂ O [43]

Tabla III.1. Disoluciones empleadas para la modificación de los electrodos monocristalinos de platino por adsorción irreversible.

Tras depositar el adátomo, se enjuaga el electrodo con agua ultrapura y se caracteriza en la disolución de electrolito soporte, para comprobar que durante el proceso de adsorción irreversible la superficie del electrodo no se ha contaminado y que presenta las características habituales de los electrodos modificados. Las propiedades de estos electrodos se detallan en los dos apartados siguientes.

III.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS ADÁTOMO-Pt(111).

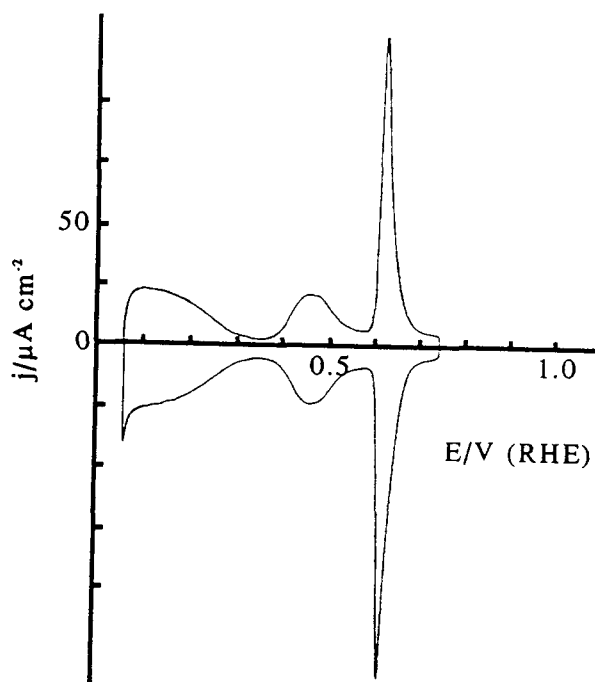


Figura III.4. Voltamograma de un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,11$ en H_2SO_4 0,5 M.

La figura III.4 muestra el voltamograma que se obtiene en H_2SO_4 0,5 M para un electrodo de Pt(111) modificado con bismuto. Aparte de los restos de los estados de adsorción característicos del electrodo de Pt(111) aparece un nuevo proceso redox a 0,62 V que corresponde a un proceso de oxidación-reducción superficial del adátomo adsorbido. El perfil voltamétrico es estable, y por tanto la oxidación del adátomo no implica su disolución. Para conseguir la disolución del adátomo hay que llevar el electrodo a potenciales superiores a 0,95 V. Si en el

proceso de desorción del adátomo se evita la oxidación del platino (que en este medio y para este plano ocurre a potenciales superiores a 1,2 V), se recupera el voltamograma característico de una superficie de Pt(111) sin modificar (fig. III.1), lo que indica que la adsorción de bismuto no altera la estructura superficial del Pt(111).

Paralelamente a la aparición del proceso redox superficial del adátomo, hay una disminución de la carga de adsorción correspondiente a los estados de adsorción del Pt(111), ya que el bismuto en superficie está bloqueando sitios de adsorción del Pt(111). Además, hay un desplazamiento de los estados inusuales del electrodo de Pt(111) hacia potenciales más positivos. Representando la carga de oxidación del adátomo frente a la carga correspondiente a los estados de adsorción del electrodo de Pt(111) se obtiene la siguiente relación [42]:

$$Q_{Pt} + \frac{3}{2} Q_{Bi} = Q_{Pt}^0 \quad (III.6)$$

donde Q_{Pt} es la carga de los estados de adsorción del electrodo de Pt(111), Q_{Bi} es la carga transferida en el proceso rédox del bismuto y Q_{Pt}^0 es la carga correspondiente a los estados de adsorción del electrodo de Pt(111) sin modificar. La relación 2/3 está indicando en número de electrones intercambiados en el proceso rédox del adátomo por sitio de Pt(111) bloqueado. Una conclusión lógica es que el bismuto intercambia dos electrones en el proceso rédox y que bloquea 3 sitios de adsorción de platino. Suponiendo que lo anterior es cierto, el recubrimiento de bismuto (en átomos de bismuto por átomos de platino) se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$\theta_{Bi} = \frac{\frac{1}{2} Q_{Bi}}{241} \quad (III.7)$$

donde $241 \mu\text{C cm}^{-2}$ es la carga que corresponde a un proceso superficial que tiene lugar sobre un electrodo de Pt(111) y que transfiere un electrón por átomo de platino superficial. Usando esta ecuación, el recubrimiento para el que se bloquean todos los sitios de adsorción del platino es 0,33, aunque se pueden obtener recubrimientos mayores [38,39]. Este mismo sistema en ultra alto vacío (UHV) presenta una estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ para un recubrimiento de bismuto de 0.33 [53], en el que cada átomo de bismuto bloquea tres átomos de platino, lo que está de acuerdo con los resultados electroquímicos obtenidos.

Como ya se ha indicado, en la reacción de oxidación superficial del bismuto se intercambian 2 electrones y por tanto la reacción es del tipo:



Estudiando el comportamiento del potencial del proceso rédox frente al pH se observa que el potencial se desplaza aproximadamente 60 mV por unidad de pH [36], lo que quiere decir que existe una especie oxigenada que participa en el proceso rédox. Por tanto, la especie Bi(II) tiene que ser una especie del tipo Bi(OH)_2 o BiO .

Las características de un electrodo de Pt(111) modificado por arsénico son similares al las del caso anterior (fig. III.5). En este caso el potencial del proceso rédox

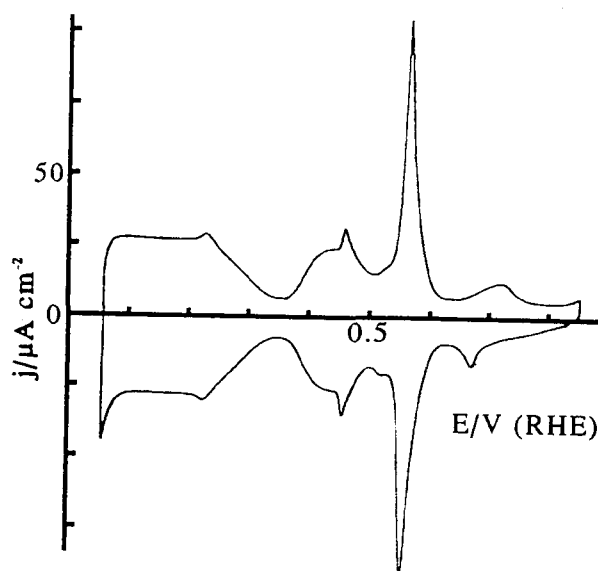


Figura III.5. Voltagrama de un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{As}=0,10$ en H_2SO_4 0,5 M.

superficial del arsénico es de 0.57 V, y la relación entre las cargas de adsorción del platino y las cargas del proceso rédox del adátomo es la siguiente [42]:

$$Q_{Pt} + Q_{As} = Q_{Pt}^0 \quad (III.9)$$

donde Q_{As} es la carga implicada en el proceso rédox del arsénico. Con esta relación, y suponiendo que cada átomo de arsénico bloquea tres sitios de adsorción sobre el electrodo de Pt(111), como en el caso del bismuto adsorbido sobre un electrodo de Pt(111), en la reacción rédox del arsénico se intercambian tres electrones, con la siguiente reacción [41]:



siendo As(III) una especie del tipo As_2O_3 . Se puede entonces calcular el recubrimiento de arsénico midiendo la carga transferida durante el proceso rédox de la siguiente forma:

$$\Theta_{As} = \frac{\frac{1}{3} Q_{As}}{241} \quad (III.11)$$

El recubrimiento de arsénico que bloquea totalmente los estados de adsorción del platino es de 0,33.

En el sistema Te-Pt(111) el pico rédox correspondiente al proceso superficial del adátomo aparece a 0,83 V (fig. III.6). Este sistema presenta alguna modificación respecto a los anteriores en cuanto al número de sitios de adsorción bloqueados por adátomo. La relación obtenida entre la carga de adsorción del platino y la carga del proceso rédox del adátomo:

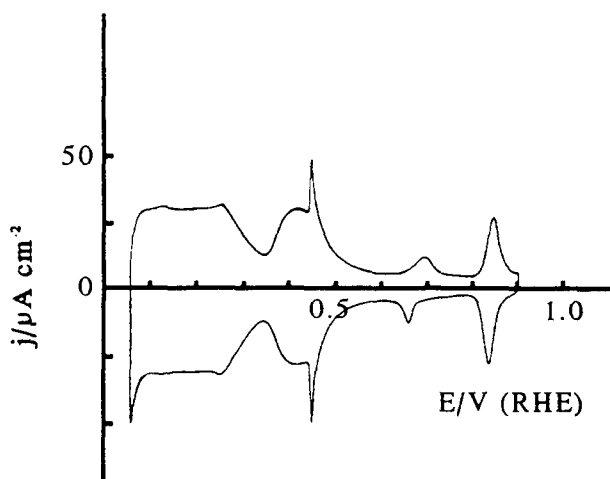
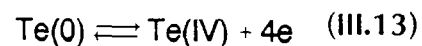


Figura III.6. Voltagrama de un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{Te}=0,04$ en H_2SO_4 0,5 M.

$$Q_{Pt} + Q_{Te} = Q_{Pt}^0 \quad (III.12)$$

indica que se transfiere un electrón por cada sitio de platino bloqueado. Los resultados con el sistema Te-Pt(100) indican que se transfieren 4 electrones en el proceso rédox [47] (véase apartado siguiente), lo que sugiere que para el caso de sistema Te-Pt(111) se transfieren 4 electrones por adátomo y se bloquean 4 sitios de adsorción de platino. La reacción rédox es entonces [47]:



La especie de Te(IV) propuesta es TeO_2 . De ahí, el recubrimiento viene dado por la siguiente expresión:

$$\Theta_{Te} = \frac{\frac{1}{4} Q_{Te}}{241} \quad (III.14)$$

El recubrimiento que bloquea totalmente la superficie del electrodo es 0.25 [47].

El proceso rédox superficial del adátomo de todos los sistemas anteriormente propuestos es reversible. Sin embargo en el caso del sistema Se-Pt(111) se trata de un proceso no reversible. Presenta un pico a 1,08 V para el proceso anódico y otro a 0,79 V para el proceso catódico en H_2SO_4 0,5 M. Además, incrementando la cantidad de selenio adsorbido, aparece un segundo pico anódico a 0,98 V (fig III.7). Sin embargo, el resto de características del proceso son similares a los descritos anteriormente. El selenio adsorbido sobre el electrodo de Pt(111) bloquea tres sitios de adsorción y transfiere 4 electrones ya que la relación de cargas obtenida fue la siguiente:

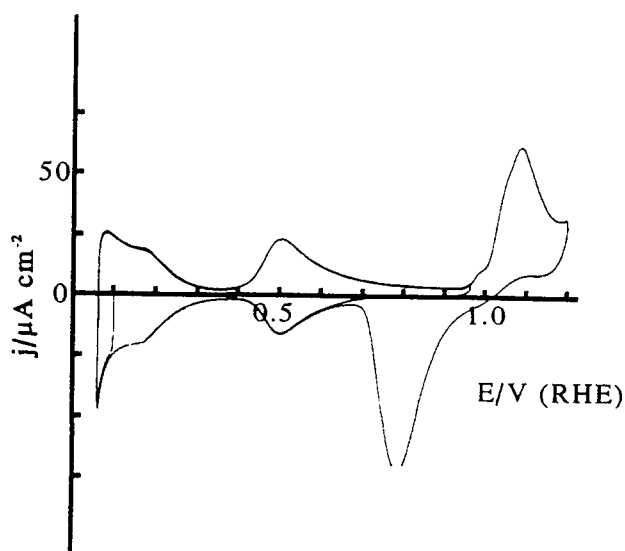


Figura III.7. Voltograma de un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{Se}=0,17$ en H_2SO_4 0,5 M.

miento de 0,33 es la de $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ [55], como en los caso anteriores.

Hay también otros dos adátomos que se pueden adsorber irreversiblemente: el plomo y el estaño. A diferencia de los restantes adátomos estudiados, la caracterización electroquímica de ambos adátomos es complicada. El plomo presenta en medio sulfúrico un doble pico rédox a 0,50 y 0,57 V que supone la oxidación del plomo metal una forma oxigenada de Pb(II) [56] (fig. III.8). Debido a la solubilidad del Pb^{2+} en medios ácidos, la oxidación del adátomo comporta su disolución parcial. Además, los picos de oxidación superficial del adátomo se solapan con los estados inusuales del platino en este medio [56], con lo que la estimación de la carga de oxidación del plomo, y por tanto su recubrimiento, es difícil.

El estaño presenta un comportamiento similar al anterior, con la salvedad de que no existe un proceso rédox superficial bien marcado, sino que este se extiende desde 0,5 a 0,8 V, solapando con los estados inusuales, por lo que la estimación del recubrimiento es difícil. (fig. III.9)

$$Q_{Pt} + \frac{3}{4} Q_{Se} = Q_{Pt}^0 \quad (III.15)$$

El adátomo sufre una reacción del tipo:



y el recubrimiento se calcula mediante la expresión:

$$\theta_{Se} = \frac{\frac{1}{4} Q_{Se}}{241} \quad (III.17)$$

El máximo recubrimiento para el que todos los sitios de adsorción del platino están bloqueados es de 0,33 [46], aunque se pueden alcanzar recubrimientos mayores [54]. En UHV, la estructura que corresponde al recubri-

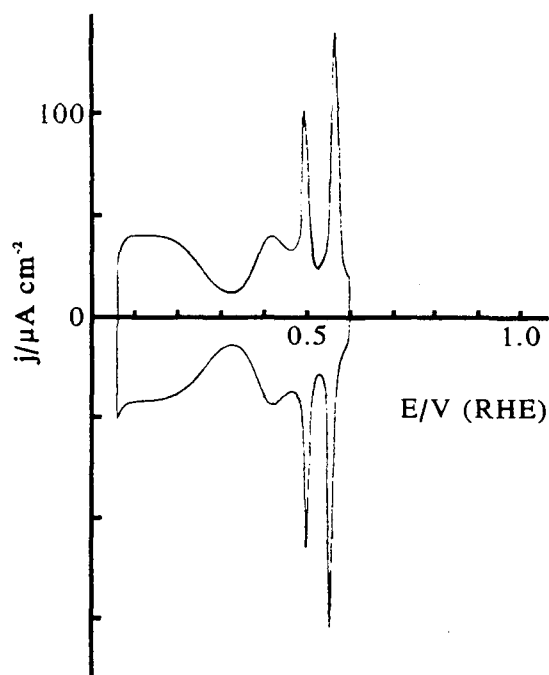


Figura III.8. Voltagrama de un electrodo de Pt(111) modificado por plomo.

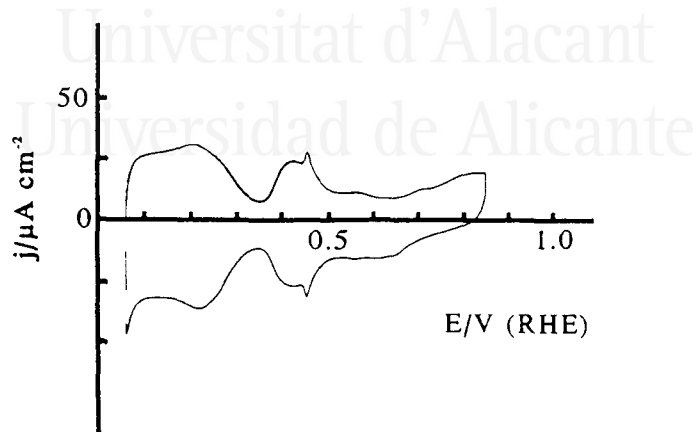


Figura III.9. Voltagrama de un electrodo de Pt(111) modificado por estaño.

En la tabla III.2 aparecen, a modo de resumen, las características fundamentales de los sistemas adátomo-Pt(111).

	E_{ad}/V	Reacción rédox	Relación de cargas	Θ_{ad}	Θ_{bloq}
Bi-Pt(111)	0,62	$Bi(0) \rightleftharpoons Bi(II) + 2e$	$Q_{Pt} + 3/2 Q_{Bi} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Bi}/(2 \times 241)$	0,33
As-Pt(111)	0,57	$As(0) \rightleftharpoons As(III) + 3e$	$Q_{Pt} + Q_{As} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{As}/(3 \times 241)$	0,33
Te-Pt(111)	0,83	$Te(0) \rightleftharpoons Te(IV) + 4e$	$Q_{Pt} + Q_{Te} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Te}/(4 \times 241)$	0,25
Se-Pt(111)	0,98; 1,08	$Se(0) \rightleftharpoons Se(IV) + 4e$	$Q_{Pt} + 3/4 Q_{Se} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Se}/(4 \times 241)$	0,33

Tabla III.2. Resumen de las características de los electrodos de Pt(111) modificados por adátomos.

III.6. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS SISTEMAS ADÁTOMO-Pt(100).

Los procesos rédox de los adátomos adsorbidos sobre Pt(100) aparecen por regla general a potenciales más elevados que sobre Pt(111) [57]. Este hecho puede dificultar su caracterización, ya que el proceso rédox puede solaparse con la adsorción de oxígeno, lo que dificulta las medidas de carga de oxidación del adátomo y produce la destrucción del orden a larga distancia de la superficie. Por este motivo, el número de sistemas que son caracterizables electroquímicamente para el electrodo de Pt(100) es menor que para el de Pt(111).

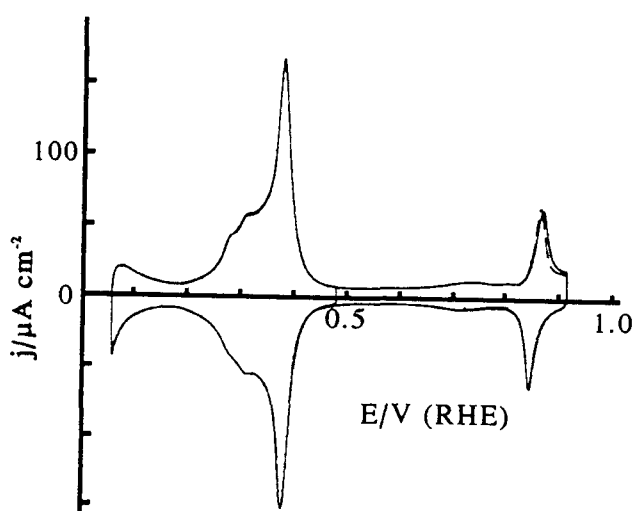


Figura III.10. Voltamograma de un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,03$ en H_2SO_4 0,5 M.

adátomo se tiene la siguiente ecuación [24,36]:

$$Q_{\text{Pt}} + Q_{\text{Bi}} = Q_{\text{Pt}}^{\circ} \quad (\text{III.18})$$

Suponiendo que la reacción rédox sea la misma que tiene lugar sobre el electrodo de Pt(100) (reacción III.8) y que por tanto se intercambien dos electrones en dicho proceso, la relación III.18 indica que cada adátomo de bismuto bloquea dos sitios de adsorción

El electrodo de Pt(100) modificado por bismuto presenta un pico rédox relativamente reversible, que aparece a potenciales de 0,88 V en el barrido positivo y de 0,84 V en el barrido negativo (fig. III.10). La desorción del adátomo tiene lugar a potenciales superiores a 0,92 V, pero al incrementar el recubrimiento del adátomo, y sobre todo para recubrimientos cercanos al máximo, el proceso de disolución se solapa con el fin del proceso rédox del adátomo. Representando la carga de adsorción del platino frente a la carga de oxidación del

de platino. De esta forma el recubrimiento del adátomo viene dado por la siguiente expresión:

$$\theta_{\text{Bi}} = \frac{\frac{1}{2} Q_{\text{Bi}}}{Q_{\text{Pt}}^{\circ}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{Q_{\text{Pt}}}{Q_{\text{Pt}}^{\circ}} \right) \quad (\text{III.19})$$

El recubrimiento máximo que se puede alcanzar mediante la adsorción irreversible es de 0,5. En este momento, el bismuto ha bloqueado totalmente todos los estados de adsorción del platino. Este dato coincide con los obtenidos en UHV, donde el recubrimiento máximo también es de 0,5, presentando una estructura superficial del tipo $c(2 \times 2)$ [58].

El antimonio adsorbido sobre el electrodo de Pt(100) se comporta de forma muy similar al bismuto (fig. III.11). El potencial del proceso rédox es de 0,75 V, más bajo que para el bismuto sobre el electrodo de Pt(100). La relación de cargas de los estados de adsorción del platino y del proceso rédox del adátomo es la misma que para el caso del bismuto [41], es decir:

$$Q_{\text{Pt}} + Q_{\text{Sb}} = Q_{\text{Pt}}^{\circ} \quad (\text{III.20})$$

Suponiendo que la geometría del antimonio sobre el electrodo de Pt(100) es la misma que la del bismuto, la relación III.20 supone que el antimonio ocupa dos sitios de adsorción de platino e intercambia dos electrones. Por tanto, la reacción superficial es la siguiente:



y el recubrimiento se calcula de acuerdo con:

$$\theta_{\text{Sb}} = \frac{\frac{1}{2} Q_{\text{Sb}}}{Q_{\text{Pt}}^{\circ}}$$

El telurio adsorbido sobre el electrodo de Pt(100) presenta un pico de oxidación a un potencial de 1,0 V (fig. III.12). El proceso de desorción del adátomo tiene lugar a potenciales superiores a 1,1 V [47]. Representando la carga de adsorción de los estados

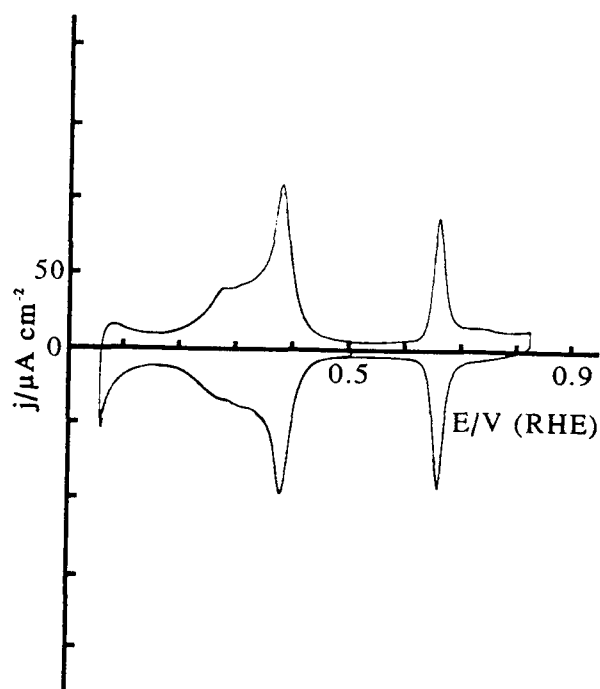


Figura III.11. Voltagrama de un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{Se}}=0,12$ en H_2SO_4 0,5 M.

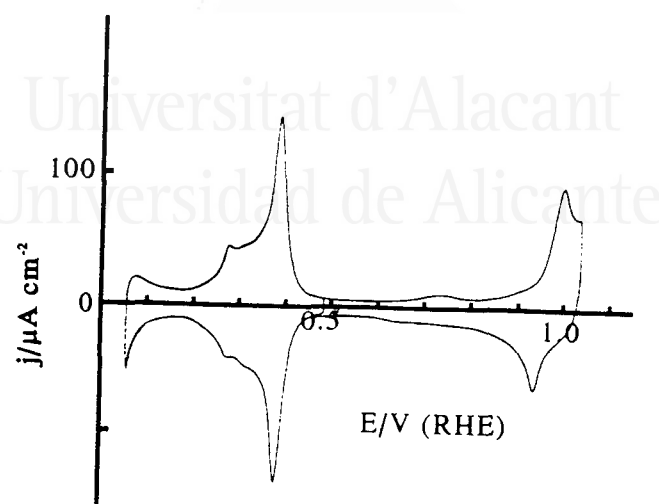


Figura III.12. Voltagrama de un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{Te}}=0,06$ en H_2SO_4 0,5 M.

de adsorción del platino y de oxidación del telurio se obtiene la siguiente relación [47]:

$$Q_{\text{Pt}} + \frac{1}{2} Q_{\text{Te}} = Q_{\text{Pt}}^0 \quad (\text{III.23})$$

El término $1/2$ indica que el telurio intercambia dos electrones por sitio de platino bloqueado. Suponiendo que el telurio ocupe dos sitios de adsorción, como el resto de los adátomos estudiados sobre este plano, proporciona que cada adátomo de telurio intercambia 4 electrones en su proceso redox. De esta forma se obtiene la reacción química III.13 y el recubrimiento del adátomo se calcula por la siguiente expresión:

$$\Theta_{\text{Te}} = \frac{\frac{1}{4} Q_{\text{Te}}}{Q_{\text{Pt}}^0} \quad (\text{III.24})$$

La tabla III.3 contiene las principales características de los electrodos de Pt(100) estudiados en la presente apartado.

	E_{ad}/V	Reacción rédox	Relación de cargas	Θ_{ad}	Θ_{bloq}
Bi-Pt(100)	0,88	$Bi(0) \rightleftharpoons Bi(III) + 2e$	$Q_{Pt} + Q_{Bi} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Bi}/(2Q_{Pt}^{\circ})$	0,50
Sb-Pt(100)	0,75	$Sb(0) \rightleftharpoons Sb(III) + 2e$	$Q_{Pt} + Q_{Sb} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Sb}/(2Q_{Pt}^{\circ})$	0,50
Te-Pt(100)	~1,0	$Te(0) \rightleftharpoons Te(IV) + 4e$	$Q_{Pt} + 1/2 Q_{Te} = Q_{Pt}^{\circ}$	$Q_{Te}/(4Q_{Pt}^{\circ})$	0,50

Tabla III.3. Resumen de las características de los electrodos de Pt(100) modificados por adátomos.

III.7. REFERENCIAS.

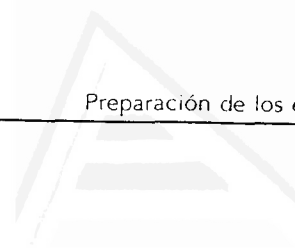
1. J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet y R. Durand, *J. Electroanal. Chem.*, 107 (1980) 205.
2. J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun y M. Petit, *J. Electroanal. Chem.*, 205 (1986) 267.
3. D. Dikerman, F.D. Koppitz y J.W. Schultze, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 967.
4. D. Zurawski, M. Wasberg, y A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 2076.
5. D. Zurawski y A. Wieckowski, *Langmuir*, 8 (1992) 2317.
6. C.K. Rhee, J.M. Feliu, E. Herrero, P. Mrozek y A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9730.
7. D. Zurawski, L. Rice, M. Hourani y A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 230 (1987) 221.
8. M. Wasberg, L. Palaikis, S. Wallen, M. Kamrath y A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 256 (1988) 51.

9. F.T. Wagner y T.E. Moylan,
Surf. Sci., 206 (1988) 187.
10. A. Wieckowski, P. Zelenay y K. Varga,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1247.
11. J. Clavilier, D. Armand y B.L. Wu,
J. Electroanal. Chem., 135 (1982) 159.
12. P.W. Faguy, N. Markovic, R.R. Adzic, C.A. Fierro y E.B. Yeager,
J. Electroanal. Chem., 289 (1990) 245.
13. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M Orts, J.M. Feliu, y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 489.
14. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz, y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem. 360 (1993) 325.
15. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 265.
16. E. Herrero, J.M. Feliu, A. Wieckowski y J. Clavilier,
Surf. Sci., 325 (1995) 131.
17. J. Clavilier y D. Armand,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 177.
18. J. Clavilier, K. El Achi y A. Rodes,
Chem. Phys., 141 (1990) 1.
19. A. Rodes, K. El Achi, M.A. Zamakhchari y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 284 (1990) 245.
20. K. Itaya, S. Sugawara, K. Sashibata y N. Furuya,
J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 515.
21. M. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P.S. Zelenay y A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 348 (1993) 451.
22. R. Gómez
Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Noviembre de 1994.

23. S. Motto y N. Furuya,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91 (1987) 457.
24. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega Y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 175.
25. J. Clavilier, J.M. Orts y J.M. Feliu,
J. Physique IV, 4 (1994) C1-313.
26. R. Gómez y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 354 (1993) 189.
27. M. Stock, J. Risse, U. Kortey y G. Meyer-Eisen,
Surf. Sci. Lett., 233 (1990) 1243.
28. D.M. Kolb,
en "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds), Vol. 11, Wiley, Nueva York (1978).
29. R.R. Adzic,
en "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds), Vol. 13, Wiley, Nueva York (1983).
30. F. El Omar, R. Durand, y R. Faure,
J. Electroanal. Chem., 160 (1984) 385.
31. A. Hamelin,
J. Electroanal. Chem., 101 (1979) 285.
32. A. Hamelin y A. Katyama,
J. Electroanal. Chem., 117 (1981) 221.
33. C. Chen, S.M. Vesecky y A.A. Gewirth,
J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 451.
34. M.M.P Jansen y J. Mooluysen,
Electrochim. Acta, 21 (1976) 861.
35. M.M.P Jansen y J. Mooluysen,
Electrochim. Acta, 21 (1976) 869.

36. J. Clavilier, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 419.
37. G.I. Rozovskii, I.Y. Mirvene, L.I. Petretyte y S.E. Yuktonis,
Z. Noergan. Khim., 32 (1987) 2671.
38. J.M. Feliu, A. Fernández-Vega, J.M. Orts y A. Aldaz,
J. Chim. Phys. 88 (1991) 1493.
39. R.W. Evans y G.A. Attard,
J. Electroanal. Chem., 345 (1993) 337.
40. L. Dollard, R.W. Evans y G.A. Attard,
J. Electroanal. Chem., 345 (1993) 205.
41. J.M. Feliu, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 254 (1988) 149.
42. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 294 (1990) 193.
43. J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 293 (1990) 197.
44. S.A. Campbell y R. Parsons,
J. Chem. Soc. Faraday. Trans., 88 (1992) 883.
45. R. Gómez, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 340 (1992) 349.
46. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 289 (1993) 152.
47. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 297 (1993) 209.
48. G.A. Attard y A. Bannister,
J. Electroanal. Chem., 300 (1991) 467.
49. J. Clavilier, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 310 (1991) 429.

50. M.J. Llorca, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 351 (1993) 75.
51. P. Marcus y E. Protopopoff,
Surf. Sci., 161 (1985) 533.
52. E. Protopopoff y P. Marcus,
Surf. Sci., 169 (1986) L237.
53. M.T Paffett, C.T. Campbell, y N.T. Taylor,
J. Chem. Phys., 85 (1986) 6176.
54. M.J. Llorca, E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
55. M.P. Kiskinova, A. Szabó y J.T. Yates Jr.,
Surf. Sci. 226 (1990) 237.
56. J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 293 (1990) 197.
57. J.M. Feliu, J.M. Orts, M.J. Llorca, R. Gómez y J. Clavilier,
An. Quím., 89 (1993) 407.
58. N. Kizhakevariam y E. Stuve,
J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 2557.



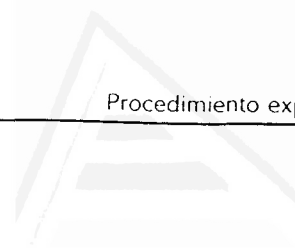
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IV.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

IV.1. PASOS PREVIOS EL LA REALIZACIÓN DE LAS EXPERIENCIAS ELECTROQUÍMICAS Y EXPERIMENTAL COMÚN A TODO EL TRABAJO.

Antes de comenzar a realizar cualquier experiencia electroquímica hay que asegurarse de la limpieza del material y las disoluciones con la que se va a trabajar posteriormente. La existencia de cualquier tipo de contaminación puede llevar a la obtención de resultados erróneos y no reproducibles.

La limpieza del material de vidrio se realizó mediante dos procedimientos distintos:

- 1) El material se hierve la primera vez que va a ser utilizado en ácido sulfúrico concentrado. Antes de empezar cada sesión de trabajo se hierve varias veces en agua ultrapura.
- 2) El material se deja una hora en mezcla crómica y después se enjuaga abundantemente con agua ultrapura.

Los electrodos de platino son muy sensibles a la presencia de cualquier tipo de contaminación y por eso se utilizaron como prueba de la limpieza del material y de las disoluciones empleadas. Así, por ejemplo, el *spike* del voltograma del electrodo de Pt(111) en medio sulfúrico es muy sensible a la presencia de contaminación. La disminución del *spike* con el ciclado del electrodo indica la presencia de contaminación. Lo mismo sucede con pico que aparece a 0,37 V para el electrodo de Pt(100). La presencia de contaminación obliga a repetir todo el procedimiento de limpieza y a la preparación de disoluciones nuevas. Una vez que se ha probado la limpieza de la célula y de las disoluciones se empieza a realizar las experiencias electroquímicas.

Debido a las condiciones de ausencia de contaminación requeridas en electroquímica, todas las disoluciones se han preparado a partir de agua ultrapura Millipore® Milli-Q. El recubrimiento se ha definido siempre como número de especies adsorbidas por átomo de platino en la superficie del electrodo. Todos los potenciales han sido medidos usando un capilar Luggin y están dados frente al electrodo reversible de hidrógeno (RHE), aunque algunos han sido medidos frente a un electrodo de Ag/AgCl 1 M. Las disoluciones utilizadas han sido desoxigenadas durante 15 minutos con argón N50 o nitrógeno N50. En las experiencias de voltametría la velocidad de barrido es de 50 mV s^{-1} salvo en los casos que se indique lo contrario.

IV.2. TRANSITORIAS DE OXIDACIÓN DEL METANOL.

Tras la caracterización del electrodo en la disolución de electrolito soporte en ausencia de metanol se agrega la cantidad de metanol necesaria para obtener una disolución de metanol (CH_3OH o CD_3OH) de 0,2 M. A continuación se registra el voltagrama de oxidación del metanol, para luego proceder al registro de la cronoamperometría de oxidación de metanol a los potenciales seleccionados. Después del registro de cada transitoria de oxidación, el electrodo fue tratado térmicamente, con el fin de registrar cada curva intensidad-tiempo bajo las mismas condiciones experimentales. Detalles más concretos a cerca del registro de las curvas se darán en el apartado V.2.

Los reactivos utilizados en estas experiencias fueron: agua deuterada (99,9%, Sigma), ácido perclórico (GFS, doblemente destilado), sulfúrico (Baker, ultrapuro) y fosfórico (Fischer), metanol (reagent grade, Fischer), D-metanol (Aldrich). La calidad del agua deuterada no es la misma que la del agua ultrapura utilizada normalmente. Por este motivo, la utilización de agua deuterada requirió la destilación previa de la misma. La destilación se realizó en medio básico, en presencia de permanganato y bajo atmósfera inerte y seca.

Para el registro de las curvas cronoamperométricas se utilizó un potenciostato PAR 273, conectado a un ordenador PC/AT. Las caídas óhmicas fueron compensadas utilizando

la opción de "positive feedback" del potenciostato utilizando un osciloscopio Tektronix 465.

IV.3. EXPERIENCIAS DE ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO Y METANOL.

La célula utilizada para estas experiencias tiene una entrada lateral capaz de alojar un pequeño recipiente en forma de cuchara, que contiene la disolución de ácido fórmico o metanol. De esta forma, las experiencias de adsorción disociativa se pueden realizar bajo la atmósfera inerte de la célula electroquímica y se reduce la probabilidad de contaminación del electrodo al realizar las experiencias.

El procedimiento experimental fue el siguiente:

- 1) Una vez que el electrodo ha sido preparado convenientemente (de acuerdo con lo expuesto en el capítulo anterior), el electrodo se caracteriza y se registra su perfil voltamétrico de adsorción-desorción en electrolito soporte.
- 2) El electrodo es retirado de la disolución y se lleva a las proximidades de la cuchara que contiene una disolución de ácido fórmico o metanol 2 M. El electrodo se acerca lo más posible a la disolución que contiene la sustancia orgánica sin llegar a tocarla. Al ser ambas sustancias relativamente volátiles a la vez que solubles en agua, parte de los vapores desprendidos se disuelven en la gota de electrolito soporte que está sobre la superficie de electrodo y difunde hasta la superficie del electrodo. Una vez allí, se produce la adsorción disociativa, formándose el intermedio venenoso durante un tiempo de dos minutos.
- 3) El electrodo se vuelve a poner en contacto con la disolución de electrolito soporte a un potencial de 0,1 V y se registra el perfil de adsorción-desorción hasta un potencial de 0,55 V, para determinar la cantidad de sitios de adsorción de platino que no han sido bloqueados por el intermedio venenoso:

- 4) El límite superior de barrido se amplía y se procede a oxidar el intermedio venenoso acumulado sobre la superficie del electrodo, midiéndose la carga de oxidación. Una vez oxidado el intermedio venenoso, se vuelve a registrar el perfil del electrodo comparándolo con el inicial para comprobar que todas las especies formadas sobre la superficie del electrodo han sido oxidadas.

Este procedimiento experimental [1], modificación del propuesto anteriormente [2], consigue eliminar toda la contaminación superficial ocasional producida al poner en contacto las disoluciones de ácido fórmico o metanol con la superficie del electrodo.

Los reactivos utilizados fueron: ácido sulfúrico (Merck, suprapur), metanol y ácido fórmico (Merck, pro analisi), Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , polvo de selenio, TeO_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnO y Na_2S (Merck). El equipo utilizado en el registro de las curva voltamétricas fue el habitual en este tipo de experiencias, constituido por un generador de señales, un potencióstato y un registrador XY.

IV.4. EXPERIENCIAS DE ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DEL CO.

El procedimiento experimental seguido en estas experiencias es muy similar al de las experiencia de adsorción disociativa, con la única salvedad de que en la cuchara existe una disolución de H_2SO_4 0,5 M saturada con CO y el electrodo se sumerge en esta disolución. El resto del procedimiento experimental permanece inalterado. Para saturar la disolución de CO, se burbujea CO por la disolución durante unos 15 minutos.

Los reactivos químicos y el equipo utilizado fue el mismo que en las experiencias de adsorción disociativa de ácido fórmico y metanol. El CO fue suministrado por Air Liquide (99,5% pureza)

IV.5. EXPERIENCIAS DE SNIFTIRS.

Los espectros FTIR se tomaron con un Nicolet 5PC, equipado con un detector MCT enfriado por nitrógeno líquido. La célula de reflexión externa está provista de una ventana prismática de CaF_2 con ángulo de 60° y permite la caracterización de los electrodos en la misma célula. Como electrolito soporte se empleó H_2SO_4 0,1 M, para evitar daños a la ventana de CaF_2 . Se utilizó radiación polarizada p en todos los experimentos. Los reactivos utilizados fueron los mismos que en los descritos en el apartado IV.4.

El procedimiento experimental fue el siguiente: Una vez caracterizado el electrodo modificado, se procedió a burbujear CO en la disolución durante un minuto, manteniendo el electrodo a un potencial de 0,1 V. El exceso de CO se eliminó purgando con argón la disolución durante 5 minutos. Tras este tiempo, el electrodo fue colocado contra la ventana de CaF_2 y se procedió a la toma de los espectros. Para cada potencial se tomaron 1000 interferogramas y cada espectro fue referido al obtenido a 0.8 V, tras la oxidación total del CO.

IV.6. EXPERIENCIAS EN UHV.

La cámara de UHV consta para el análisis de las superficies de un cañón de electrones y óptica LEED (Perkin-Elmer) y un controlador de electrones Auger (Perkin-Elmer). Los espectros de Auger fueron adquiridos en modo diferencial con una modulación de amplitud de 2 eV. Se utilizó una energía de 800 eV para evitar lo más posible los daños causados por el haz de electrones en el CO adsorbido. Todas las medidas fueron realizadas con una velocidad de barrido de 3 eV s^{-1} y una constante de tiempo de 30 s. El electrodo de Pt(100) (Aremco) utilizado en UHV fue limpiado por bombardeo iónico con argón a una presión de $3 \cdot 10^{-5}$ Torr y calentado en presencia de una presión de oxígeno de $3 \cdot 10^{-8}$ Torr.

Los reactivos utilizados fueron: ácido perclórico (GFS, doblemente destilado), sulfúrico (Baker, ultrapuro), CO (99,5%, Matheson Gas), argón (50N, Matheson Gas).

IV.7. REFERENCIAS.

1. A. Rodes, J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz, J. Electroanal. Chem., 338 (1992) 317.
2. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 191.

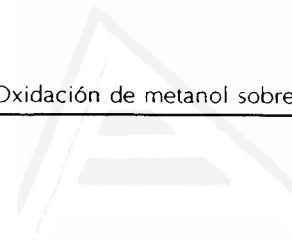
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO V.

**OXIDACIÓN DE METANOL SOBRE ELECTRODOS
MONOCRISTALINOS DE PLATINO. INFLUENCIA DE
LOS ANIONES.**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En este capítulo se va a estudiar la cinética de oxidación del metanol sobre electrodos monocristalinos de platino y su íntima dependencia de la estructura superficial y la presencia de aniones adsorbidos específicamente sobre la superficie del electrodo. Uno de los intermedios de reacción de la oxidación del metanol es el CO [1], que actúa como inhibidor de la reacción de oxidación. En la primera parte se describe el comportamiento voltamétrico de la oxidación del metanol, que proporciona información cualitativa de sobre el sistema, para continuar con un estudio por cronoamperometría que permite obtener la etapa determinante de la reacción de oxidación. Para completar el estudio cinético se procedió a comparar las velocidades de oxidación con especies deuteradas, usando CD_3OH y D_2O , lo que proporcionará información sobre el tipo de enlace implicado en la etapa determinante de la reacción de oxidación del metanol.

El trabajo expuesto en este capítulo ha sido realizado durante una estancia en la Universidad de Illinois bajo la supervisión del prof. A. Wieckowski.

V.1. COMPORTAMIENTO VOLTAMÉTRICO DE LA OXIDACIÓN DEL METANOL SOBRE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE PLATINO.

Se va a estudiar el comportamiento en tres electrolitos distintos: HClO_4 0,1 M, H_2SO_4 0,1 M y H_3PO_4 0,1 M, para los distintos planos monocristalinos de base. La comparación entre los tres medios proporcionará información sobre la influencia del anión presente en la disolución en la reacción de oxidación del metanol.

Pt(111). La figura V.1 muestra el comportamiento de un electrodo de Pt(111) en los tres electrolitos estudiados. Los voltagramas en ausencia de metanol permiten determinar las regiones donde se produce la adsorción de los aniones y su relación con la oxidación del metanol. Está demostrado que la adsorción de aniones coincide con el inicio de los estados inusuales en el voltagrama [2,3,4,5,6], ya que de hecho, la adsorción de aniones es la causante directa de la respuesta eléctrica que conforma los estados inusuales [4,5,6]. De esta forma, la adsorción de aniones comienza a 0,60 V en HClO₄ 0,1 M, a 0,35 V en H₂SO₄, y a 0,32 V en H₃PO₄.

$J/mA\ cm^{-2}$	HClO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₃ PO ₄ 0,1 M
Pt(111)	1,80	0,74	0,30
Pt(110)	32,4	24,5	12,1
Pt(100)	12,1	4,2	2,0

Tabla V.1. Densidades de corriente máximas para la oxidación de CH₃OH 0,2 M (en mA cm⁻²) obtenidas por voltametría cíclica para los tres electrodos monocristalinos y para los tres electrolitos estudiados.

Si al electrolito soporte se le añade metanol en concentración de 0,2 M, se obtienen los voltagramas representados en la figura V.2. Todos los voltagramas son estables cuando se mantiene el potencial de barrido del electrodo dentro de los límites de marcados en la figura V.2. Como regla general, obtenida no sólo con este plano sino también con el resto de planos monocristalinos estudiados, la corriente de oxidación disminuye al aumentar la fuerza en la adsorción del anión sobre la superficie del electrodo, es decir, las corrientes máximas de oxidación siguen la siguiente dependencia con el electrolito soporte: HClO₄ > H₂SO₄ > H₃PO₄ (tabla V.1). Este hecho sugiere una influencia importante de la adsorción de aniones en la corriente de oxidación. Este efecto se discutirá más adelante, cuando se estudien los resultados obtenidos en las experiencias cronoamperométricas.

La superficie de Pt(111) es la que presenta una menor tendencia a envenenarse por efecto de la formación de CO [7,8,9]. Este hecho se refleja en el comportamiento

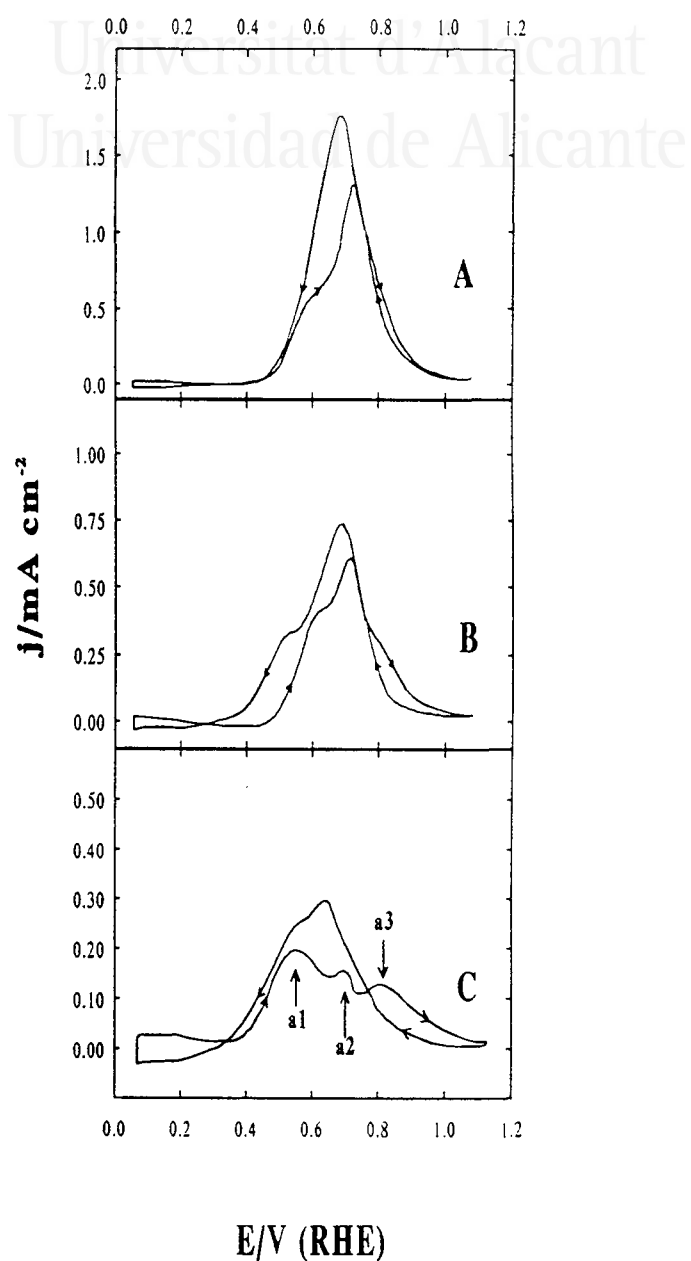
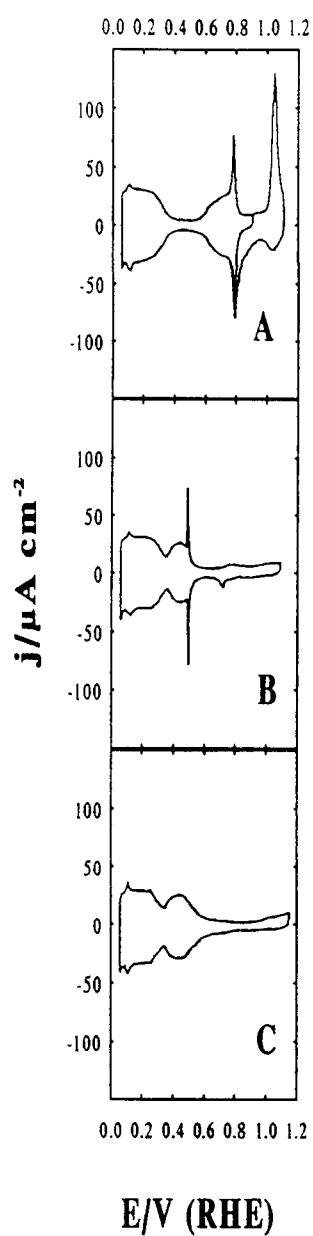


Figura V.1. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(111) en (A) HClO_4 0,1 M, (B) H_2SO_4 0,1 M y (C) H_3PO_4 0,1 M.

Figura V.2. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(111) en (A) HClO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M, (B) H_2SO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M y (C) H_3PO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M.

voltamétrico de la siguiente forma:

1. Existen corrientes de oxidación de metanol significativas a potenciales relativamente bajos, en torno a los 0,5 V. Si el CO bloqueara totalmente la superficie, la oxidación del metanol comenzaría al mismo potencial en que se inicia la oxidación del CO en dicho plano, en torno a los 0,7 V [10].
2. El perfil de adsorción-desorción de hidrógeno es claramente visible en la región de potencial por debajo de 0,35 V y totalmente distinto al encontrado cuando la superficie está bloqueada en una gran proporción [11] (véase fig. VI.1).

Por otra parte, este plano también presenta la menor actividad para la oxidación directa del metanol como se demuestra en la tabla V.1. Es, por tanto, un electrodo poco activo tanto para la oxidación directa del metanol como para la formación del veneno superficial. Las corrientes en el barrido negativo son siempre mayores que las registradas en el barrido positivo, como consecuencia de la oxidación del intermedio venenoso a potenciales superiores a 0,7 V. De esta forma la superficie del electrodo queda totalmente limpia y las corrientes de oxidación son mayores.

En el barrido positivo, el perfil voltamétrico presenta varias ondas. El caso más claro, el obtenido para el electrolito soporte de H_3PO_4 0,1 M, permite asignar un proceso superficial determinado a cada tipo de onda. La asignación es posible debido a la lenta velocidad de formación del intermedio venenoso en este medio. Si el potencial del electrodo se mantiene en la región de adsorción-desorción de hidrógeno durante un tiempo, permitiendo la formación del intermedio venenoso, el pico **a2** (fig. V.2) crece, indicando que está íntimamente relacionado con la cantidad de intermedio venenoso sobre la superficie. Por tanto puede ser asignado al proceso de oxidación del intermedio venenoso. Además, su potencial coincide con el potencial de oxidación del CO cuando esta molécula no bloquea totalmente la superficie [10]. El pico **a3** puede ser asignado a la oxidación del metanol sobre los sitios de defecto. Aunque el electrodo presenta una pequeña cantidad de defectos, (menor del 1% de los sitios totales de la superficie, calculados por la carga asociada al pico 0,1 V en el voltograma del electrodo

en el electrolito soporte) la gran diferencia de actividad entre el plano de Pt(111) y el resto de superficies cristalinas de platino hace que esta pequeña cantidad de defectos contribuya de forma importante a las corrientes de oxidación. Electrodo con una mayor cantidad de defectos proporcionan corrientes de oxidación mayores en esta zona. Además, el potencial de pico **a3** es aproximadamente el mismo que el obtenido para el plano de Pt(110). Este pico aparece a potenciales relativamente altos, lo cual se explica por el hecho de que los defectos están constituidos mayoritariamente por sitios con geometría (110). Sobre este plano (véase Pt(110)), el metanol sólo se oxida tras el inicio de la oxidación del CO, ya que este bloquea totalmente la superficie. Por último, el pico **a1** puede ser asignado a la oxidación del metanol sobre el plano de Pt(111).

A un potencial de 0,75 V se observa siempre una disminución de la corriente de oxidación del metanol en las experiencias de voltametría cíclica. Dicha disminución no puede estar causada por la formación del intermedio venenoso, ya que éste se oxida a estos potenciales. En medio perclórico, la disminución en la corriente de oxidación coincide con el pico a 0,78 V, que está relacionado con la adsorción de OH sobre la superficie del electrodo [6,12]. Sin embargo, en medios sulfúrico y fosfórico, la oxidación de la superficie tiene lugar a potenciales significativamente superiores a 1 V [12], con lo que la inhibición de la oxidación del metanol por oxidación de la superficie está totalmente descartada.

$j_{\text{CH}_3\text{OH}}/j_{\text{CD}_3\text{OH}}$	HClO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₃ PO ₄ 0,1 M
Pt(111)	3,0	1,8	1,7
Pt(110)	1,7	1,2	3,6
Pt(100)	2,1	2,1	3,4

Tabla V.2. Relación entre las corrientes máximas de oxidación obtenidas por voltametría cíclica en CH₃OH 0,2 M y CD₃OH 0,2 M.

Si se utiliza CD₃OH 0,2 M, las características voltamétricas son las mismas que las reflejadas en la figura V.2, pero con una menor formación del intermedio venenoso

y unas corrientes de oxidación que son la mitad (aproximadamente) de las obtenidas para CH₃OH (tabla V.2).

Pt(110). Los perfiles voltamétricos para los tres electrolitos empleados se muestran en la figura V.3. Como es de esperar, la adsorción específica de aniones desplaza el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno hacia potenciales más negativos e inhibe la oxidación superficial [13]. No existen diferencias significativas entre los perfiles de adsorción-desorción de hidrógeno en medio sulfúrico y fosfórico, lo que indica que los aniones se desorben a potenciales similares. Sin embargo, la adsorción más fuerte del anión fosfato se puede reconocer por la menor formación de óxidos superficiales en la zona de potenciales superiores.

Cuando se añade metanol al electrolito soporte, se obtienen los voltagramas de la figura V.4. Como en el caso del electrodo de Pt(111), hay una disminución en las corrientes de oxidación al aumentar la energía de adsorción del anión presente en la disolución (tabla V.1). Si se compara con el comportamiento observado para el electrodo de Pt(111), se puede afirmar que presenta un comportamiento totalmente opuesto. Así, el electrodo de Pt(110) presenta la mayor actividad para la oxidación directa del metanol de los tres planos de base, junto con la mayor facilidad para dar el intermedio venenoso [7]. El intermedio venenoso es capaz de bloquear toda la superficie del electrodo, por lo que no existen corrientes de oxidación significativas hasta 0,65 V, potencial al que comienza la oxidación del CO. El empleo de CD₃OH en vez de CH₃OH, proporciona corrientes de oxidación menores, pero el voltagrama mantiene inalteradas sus características.

A 0,85 V se produce una brusca disminución de la corriente de oxidación del metanol. Esta disminución coincide con el inicio de la formación de los óxidos superficiales, por lo que se puede afirmar que la formación de óxidos inhibe el proceso de oxidación del metanol. En el barrido negativo, no se detecta corriente hasta el potencial en el que empieza la reducción de los óxidos superficiales. Al ser la reducción de los óxidos un proceso irreversible, la superficie está recubierta por una mayor cantidad de óxidos superficiales en el barrido negativo que el barrido positivo para

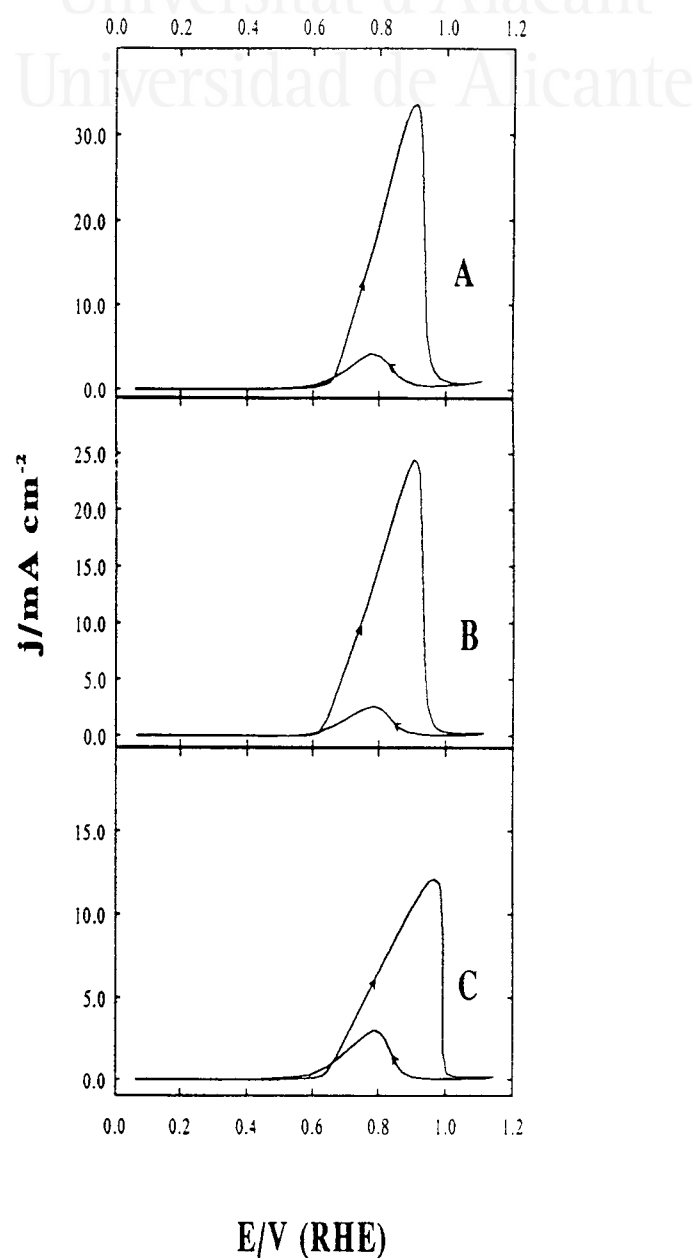
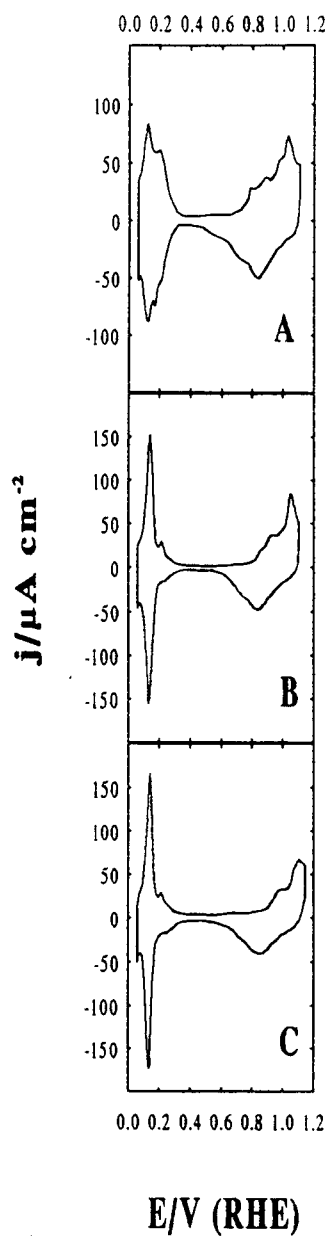


Figura V.3. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(110) en (A) HClO_4 0,1 M, (B) H_2SO_4 0,1 M y (C) H_3PO_4 0,1 M.

Figura V.4. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(110) en (A) HClO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M, (B) H_2SO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M y (C) H_3PO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M.

un mismo potencial. Esto tiene como consecuencia que las corrientes de oxidación en el barrido positivo sean superiores a las obtenidas en el barrido negativo. Como la formación de CO es rápida, la corriente de oxidación directa del metanol cae a cero a potenciales inferiores a 0,65 V, ya que el intermedio venenoso no se oxida en esa zona, cuando la superficie está totalmente bloqueada. Por estas razones la histeresis es pequeña.

Pt(100). La figura V.5 muestra el comportamiento voltamétrico de este electrodo en los tres medios empleados. Como en los caso anteriores, la diferencia entre el voltagrama en medio perclórico y los otros dos restantes se debe a la adsorción específica de los aniones (bi)sulfato [14] y fosfato. La adsorción específica de aniones hace que la adsorción de hidrógeno, que en HClO_4 0,1 M aparece entre 0,2 V y 0,5 V, se desplace hacia potenciales más negativos, dando un pico característico a 0,37 V para los medios sulfúrico y fosfórico.

El comportamiento de este plano para la oxidación del metanol puede considerarse como un caso intermedio entre el electrodo de Pt(111) y el de Pt(110) (fig. V.6). Las corrientes de oxidación del metanol son mayores que la obtenidas para el electrodo de Pt(111) pero inferiores a las obtenidas para el electrodo de Pt(110) (tabla V.1). En el barrido positivo, la oxidación del metanol comienza en el momento que tiene lugar la oxidación del CO acumulado en la superficie. Se puede concluir por tanto que el intermedio venenoso ha bloqueado totalmente la superficie para la oxidación del metanol (lo cual no implica que todos los sitios de la superficie estén bloqueados por dicha molécula, simplemente que su distribución sobre la superficie imposibilita la oxidación directa del metanol).

La disminución de corriente de oxidación experimentada tras el pico, no se puede atribuir a la formación de óxidos superficiales. En medio perclórico, se ha formado una pequeña cantidad de óxido superficial a ese potencial [14], pero en cambio, para los medios sulfúrico y fosfórico, la formación de óxidos tiene lugar a potenciales significativamente mayores a los del pico de oxidación. Como en el caso del electrodo de Pt(111)

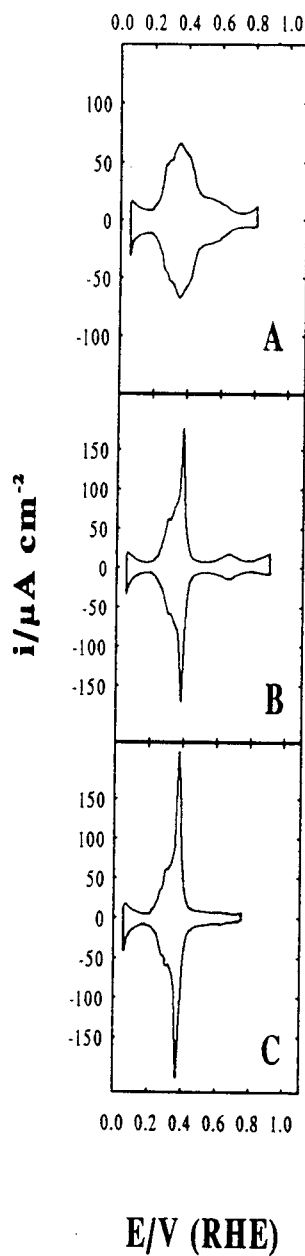


Figura V.5. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(100) en (A) HClO_4 0,1 M, (B) H_2SO_4 0,1 M y (C) H_3PO_4 0,1 M.

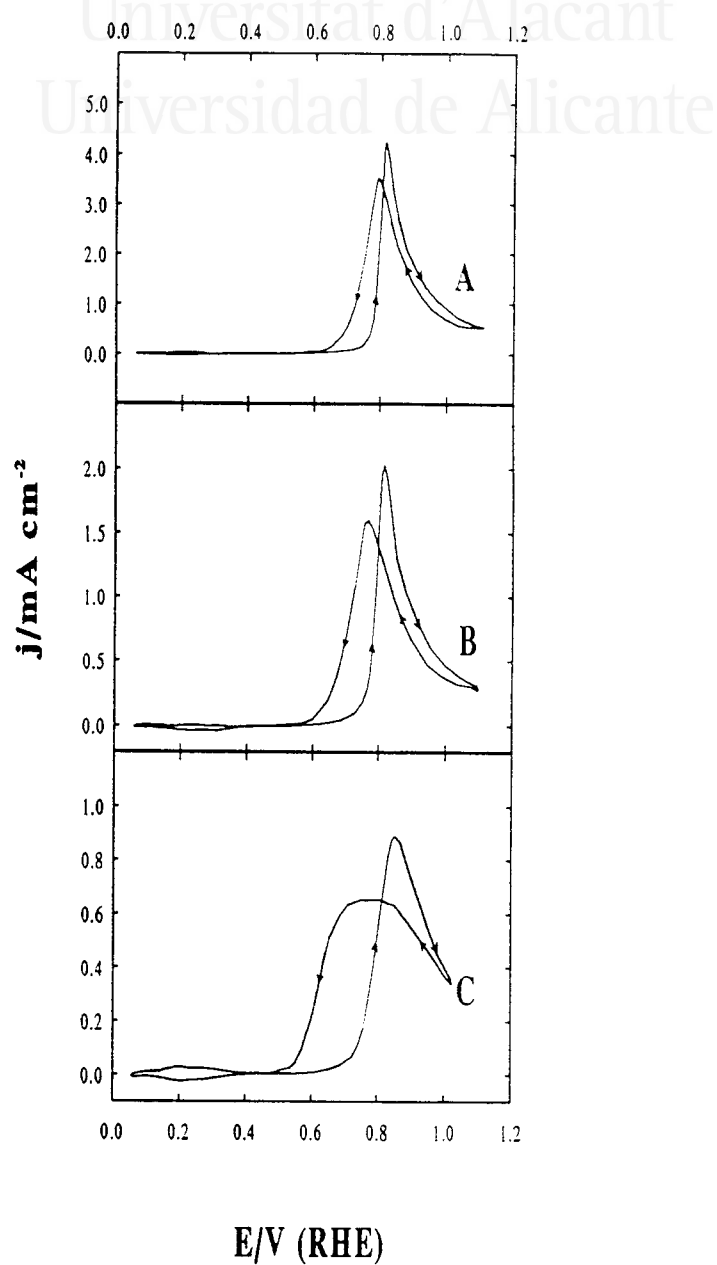


Figura V.6. Perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(100) en (A) HClO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M, (B) H_2SO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M y (C) H_3PO_4 0,1 M + CH_3OH 0,2 M.

es necesario encontrar otra explicación a la disminución de corrientes. Dicho aspecto será tratado con más amplitud en el apartado V.3.

En el barrido negativo, aparece una pequeña histéresis a potenciales inferiores a los del pico. Las corrientes en el barrido negativo son superiores a las obtenidas en el barrido positivo, como resultado de que la superficie se encuentra libre del intermedio venenoso, ya que éste se ha oxidado a potenciales más positivos. Esto supone que este electrodo tiene una menor actividad para la formación del intermedio venenoso que el de Pt(110), para el que la formación de veneno es extremadamente rápida y este tipo de comportamiento no era detectable.

Un caso particular es el del barrido negativo en medio H_3PO_4 0,1 M. Tras la oxidación del intermedio venenoso a potenciales positivos, el barrido negativo presenta una meseta donde la corriente de oxidación permanece constante durante unos 80 mV, como consecuencia de una formación del veneno más lenta que en los otros medios. El empleo de CD_3OH , proporciona corrientes de oxidación menores y una velocidad de envenenamiento más lenta. El caso extremo es la oxidación del CD_3OH en medio fosfórico, en el que debido a la baja velocidad de envenenamiento, se pueden detectar corrientes de oxidación de metanol en el barrido negativo a potenciales de 0,50 V, no encontradas en los otros medios.

V.2. TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LAS TRANSITORIAS DE OXIDACIÓN DEL METANOL OBTENIDAS POR CRONOAMPEROMETRÍA.

Con las transitorias de oxidación de metanol se pretende obtener la actividad catalítica de los distintos electrodos empleados para la oxidación directa del metanol. Cuando se introduce el electrodo en la disolución a un determinado potencial, como la formación del intermedio venenoso es rápida, especialmente para los electrodos de Pt(110) y Pt(100), la superficie del electrodo queda recubierta, parcial o totalmente, por CO. Si se quiere obtener la actividad catalítica para la oxidación directa del metanol, se hace necesario limpiar la superficie del intermedio venenoso formado. Esto se puede

conseguir aplicando una serie de saltos de potencial al electrodo diseñados de tal forma que consigan limpiar la superficie del electrodo. Simultáneamente, estos pulsos no deben alterar su estructura superficial. Una vez que el electrodo está limpio, se puede proceder al registro de la transitoria de oxidación del metanol por cronoamperometría. Como la superficie del electrodo se envenena rápidamente, las corrientes disminuyen con el tiempo, de tal forma que únicamente la corriente registrada a tiempo cero ($j_{t=0}$) está relacionada con la actividad intrínseca del electrodo. Para obtener la corriente a tiempo cero es necesario extrapolar la transitoria obtenida, lo cual requiere de un modelo matemático que sea capaz de reproducir, mediante una serie de parámetros ajustables, las corrientes transitorias obtenidas. A partir de los valores $j_{t=0}$ obtenidos para distintos potenciales, se puede calcular la pendiente de Tafel del proceso de oxidación del metanol y la etapa determinante de la oxidación.

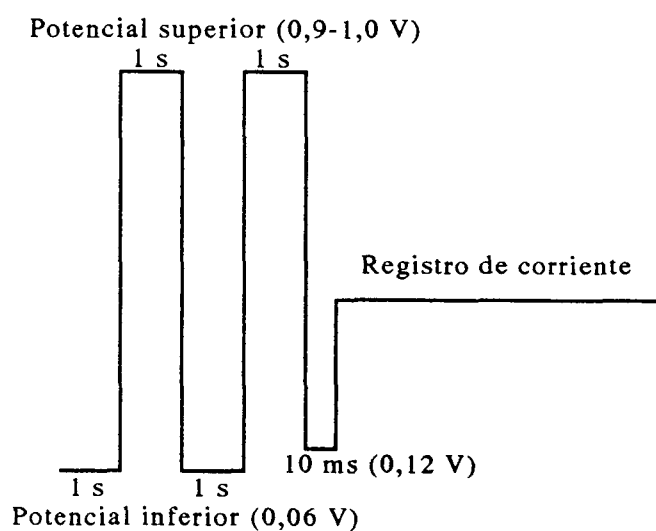


Figura V.7. Secuencia de saltos potencioestáticos empleados para el registro de las transitorias de oxidación del metanol.

La secuencia de saltos de potencial empleada está representada en la figura V.7. Consiste en dos etapas entre un potencial inferior, que es el del inicio del proceso de evolución de hidrógeno y un potencial superior. Con la etapa al potencial superior se consigue oxidar totalmente el intermedio venenoso. Tras los dos saltos al potencial superior, hay una etapa a un potencial de 0,12 V durante 10 ms, anterior al salto final para medir la transitoria de oxidación de metanol al potencial final deseado. Este salto a 0,12 V tiene como finalidad reducir las pequeñas

cantidades de óxidos que se hayan podido formar en el potencial superior (sin formar trazas de hidrógeno molecular sobre la superficie), durante un tiempo lo suficientemente corto como para que no se hayan formado cantidades significativas de intermedio venenoso. Este último extremo se comprobó registrando un voltograma

cíclico tras el salto a 0,12 V, observándose que los estados de adsorción de hidrógeno eran visibles en la disolución que contiene metanol (durante el registro del voltograma, se forma intermedio venenoso, lo que evita que la forma de voltograma sea exactamente la misma que en ausencia de metanol, especialmente en los caso en los que la formación de veneno es rápida).

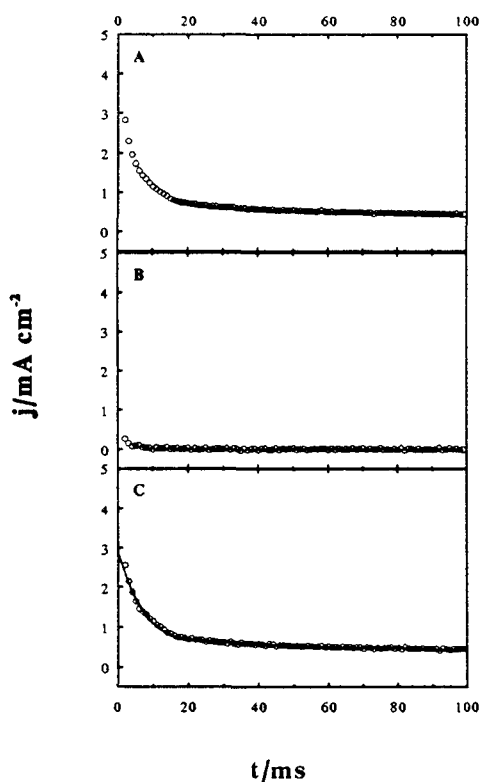


Figura V.8. Transitoria de oxidación del metanol para un electrodo de Pt(111) en HClO_4 0,1 M para $E=0,71$ V. (A) Transitoria en CH_3OH 0,2 M, (B) Transitoria obtenida en ausencia de metanol y (C) resultado de restar A-B.

También se verificó que los saltos potencioestáticos no modifican ni la estructura superficial del electrodo y consecuentemente, la actividad de los mismos para la oxidación del metanol. La voltametría cíclica es la misma antes y después de una secuencia de saltos, tanto en presencia como en ausencia de metanol. Sin embargo, se observó que la repetición continuada de la secuencia de saltos podía llevar a la modificación superficial, con la aparición de defectos, especialmente en el caso del electrodo de Pt(111). Para evitar modificaciones superficiales se trató térmicamente el electrodo para regenerar la superficie tras cada registro de la transitoria de oxidación.

Las transitorias se componen de un conjunto de 300 puntos tiempo-corriente, registrados con un intervalo de 1 ms para los medios perclórico y sulfúrico, excepto para el electrodo de Pt(100) y de 5 ms para el resto de los casos. El intervalo de 5 ms se prefirió en los casos de envenenamiento lentos y/o tiempos largos de carga-descarga de doble capa. Para minimizar los efectos de la carga-descarga de doble capa y de desorción de hidrógeno (adsorbido a 0,12 V) en la transitoria de oxidación del metanol, se compensó la caída óhmica de la célula elec-

troquímica en todos los casos y se registraron las transitorias en ausencia de metanol. Estas transitorias fueron restadas a las obtenidas en presencia de metanol para obtener únicamente las contribuciones debidas al proceso de oxidación neto del compuesto orgánico. Una transitoria típica se muestra en la figura V.8. Como se puede observar, las corrientes en ausencia de metanol se hacen despreciables después de 3 ms, por lo que el proceso de carga-descarga de doble capa y de desorción de hidrógeno sólo influye en los tres primeros milisegundos de registro de la transitoria de oxidación del metanol.

Una vez que se tiene la transitoria registrada hay que obtener la corriente a tiempo cero. Las corrientes de oxidación obtenidas son mucho menores que las que cabría esperar para un proceso regido por difusión, por lo que la disminución de corriente con el tiempo tiene que ser debida al proceso de envenenamiento del electrodo por formación de CO [1] según la siguiente ecuación:



La formación de CO se entiende dentro de un mecanismo con dos vías [1] en la que la etapa de oxidación directa del metanol es la siguiente:



A potenciales superiores a 0,5 V, el CO formado se oxida para dar CO₂. En ese momento las transitorias de oxidación siguen mostrando una disminución de corriente, ya que la velocidad de formación de CO es mayor que su velocidad de oxidación y el CO se sigue acumulando sobre la superficie. Sin embargo, el mecanismo descrito en las reacciones V.1 y V.2 sigue siendo válido, ya que de forma global se tiene por una parte la oxidación del metanol para dar CO₂ y por otra la formación de una especie adsorbida, el CO, que bloquea la superficie.

De esta forma, la corriente registrada en la transitoria, en ausencia de limitaciones por el transporte de masa y de corrientes debidas a la carga-descarga de la doble capa, se puede expresar como:

$$j_{\text{total}} = j_{\text{ox}} + j_{\text{ads}} \quad (\text{V.3})$$

donde j_{ox} es la corriente obtenida por la oxidación directa del metanol (reacción V.2) y j_{ads} es la corriente obtenida para la formación y adsorción del intermedio venenoso (reacción V.1). Se puede poner que la corriente debida a la oxidación directa del metanol es directamente proporcional a la fracción de la superficie del electrodo no bloqueada por el CO:

$$j_{\text{ox}} = j_{t=0} (1 - \theta_{\text{CO}}) \quad (\text{V.4})$$

donde θ_{CO} es la fracción del electrodo bloqueada efectivamente por el CO para la oxidación del metanol. Este valor puede ser mayor que el valor de S_b (que mide la fracción de sitios bloqueados por un adsorbato, véase apartado VIII.4), ya que puede haber sitios de adsorción libres (no enlazados a CO), pero que no puedan participar en la oxidación del metanol por estar aislados, de forma similar a lo que pasaba con la oxidación del ácido fórmico [15]. La corriente debida a la formación de CO es proporcional a la variación del θ con el tiempo:

$$j_{\text{ox}} = Q_{\text{max}} d\theta/dt \quad (\text{V.5})$$

donde Q_{max} es la carga necesaria para bloquear totalmente la superficie del electrodo con CO. Q_{max} se puede expresar como:

$$Q_{\text{max}} = 4\theta N_{\text{Pt}} m^{-1} \theta_{\text{max}} \quad (\text{V.6})$$

donde 4 es el número de electrones intercambiados en la reacción V.1, e es la carga elemental, N_{Pt} es el número de sitios de platino por unidad de área y m es el número de sitios de platino bloqueados por molécula de CO. Por último la variación θ con el tiempo se puede expresar como:

$$d\theta/dt = k_{ad} (\theta_{max} - \theta)^2 \quad (V.7)$$

donde k_{ad} es la constante cinética para el proceso de bloqueo de la superficie por formación de CO a partir de metanol. Para la elección del orden de reacción superficial (el exponente del término de las fracciones de electrodo bloqueadas) se probaron los órdenes enteros de 1 a 4. El orden 2 proporcionaba siempre los mejores ajustes.

Combinando las ecuaciones V.3-7, la expresión de la corriente transitoria obtenida con el tiempo es la siguiente:

$$j_{total} = j_{t=0} \frac{1 - \theta_{max}^2 K_{ad} t}{1 + \theta_{max} K_{ad} t} + 4k_{ad} \theta N_{Pt} m^{-1} \theta_{max}^3 \left[1 - \frac{\theta_{max} k_{ad} t}{1 + \theta_{max} k_{ad} t} \right]^2 \quad (V.8)$$

En esta ecuación hay 4 parámetros ($j_{t=0}$, K_{ad} , θ_{max} y m) que se obtienen por un ajuste de la ecuación a los datos por el método simplex. Un ejemplo del ajuste obtenido a la transitoria de oxidación se da en la figura V.8. El ajuste también demuestra que la contribución a la corriente total del proceso de adsorción de CO es despreciable, o lo que es lo mismo, el segundo término en la ecuación V.8 es mucho más pequeño que el primero.

V.3. RESULTADOS CRONOAMPEROMÉTRICOS.

Aplicando el modelo matemático descrito en el apartado anterior se obtuvieron para los tres planos de base y los distintos electrolitos los valores de $j_{t=0}$ y k_{ad} para distintos valores de potencial de oxidación. A partir de los datos de $j_{t=0}$, se obtuvieron los valores de la pendiente de Tafel (tabla V.3). Como se puede observar, hay dos valores de pendiente de Tafel distintas, una de aproximadamente 120 mV dec^{-1} para los electrodos de Pt(111) y Pt(110) y otra de 65 mV dec^{-1} para el electrodo de Pt(100), que corresponden a dos mecanismos de oxidación distintos.

Pt(111). Como se había visto antes por el estudio voltamétrico, el plano (111) es el menos activo para la oxidación del metanol, lo que se refleja en las menores

		$j_{t=0}/\text{mA cm}^{-2}$ ($E=0,51 \text{ V}$)	$j_{t=0}/\text{mA cm}^{-2}$ ($E=0,71 \text{ V}$)	Pendiente de Tafel/ mV dec^{-1}
Pt(111)	HClO ₄ 0,1 M	2,80	97	123
	H ₂ SO ₄ 0,1 M	0,57	4,8	119
	H ₃ PO ₄ 0,1 M	0,30	1,37	122
Pt(110)	HClO ₄ 0,1 M	156	no medido	121
	H ₂ SO ₄ 0,1 M	6,5	17,0	123
	H ₃ PO ₄ 0,1 M	3,0	11,1	123
Pt(100)	HClO ₄ 0,1 M	72	7,6	65
	H ₂ SO ₄ 0,1 M	5,2	6,1	63
	H ₃ PO ₄ 0,1 M	1,62	1,44	no medido

Tabla V.3. $j_{t=0}$ y pendientes de Tafel para la oxidación de metanol sobre los tres electrodos monocristalinos en tres electrolitos distintos.

corrientes de oxidación registradas con respecto a los otros dos planos. Representando el logaritmo de la densidad de corriente frente al potencial (fig. V.9), se tiene una representación lineal entre un potencial de 0,4 y 0,7 V en medio perclórico. Esta región corresponde a la zona donde se cumple la cinética de Butler-Volmer, y el inverso de la pendiente de la línea ajustada a los datos proporciona la pendiente de Tafel. La pendiente de Tafel obtenida es de 120 mV dec^{-1} , la misma que ha sido encontrada anteriormente para el caso de la adsorción de metanol sobre platino policristalino [16]. En medio sulfúrico y fosfórico, se encuentra una desviación respecto a la linealidad de Tafel para potenciales superiores a 0,5 V, es decir a potenciales 200 mV más negativos que en el caso del medio perclórico (fig. V.10). La desviación de la cinética de Butler-Volmer a 0,70 V para el caso del medio perclórico se puede entender como un efecto de la adsorción de -OH por parte de la superficie (coincidiendo con el spike a 0.78 V encontrado en ausencia de metanol) [6,12]. Esta explicación no es plausible para el caso de los medios sulfúrico y fosfórico. Como ya se ha señalado antes la formación de óxidos superficiales comienza a potenciales significativamente más elevados.

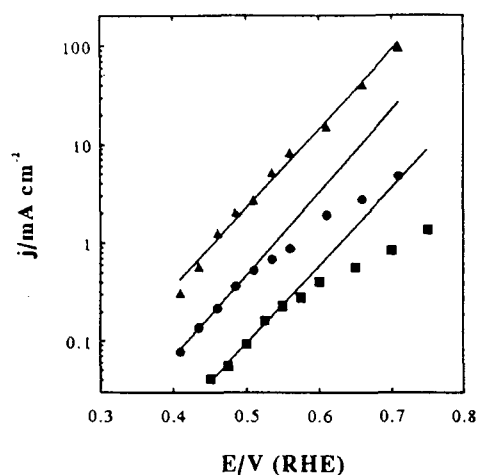


Figura V.9. Representación de $\text{Log}(j_{t=0})$ para la oxidación de CH_3OH 0,2 M sobre un electrodo de Pt(111) frente al potencial en HClO_4 0,1 M (\blacktriangle), H_2SO_4 0,1 M (\bullet) y H_3PO_4 0,1 M (\blacksquare).

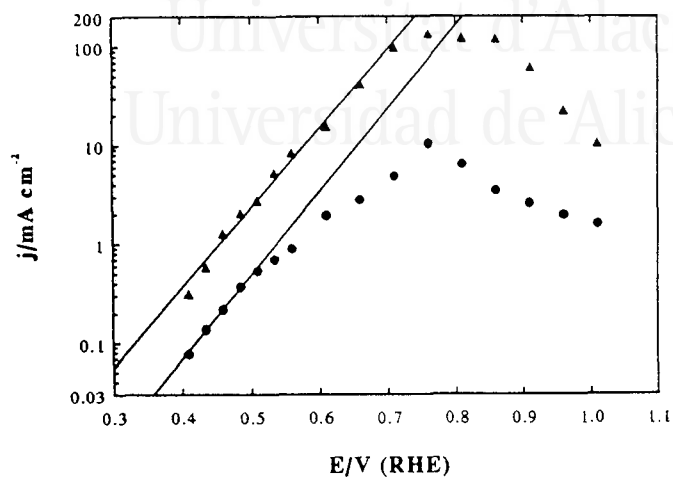


Figura V.10. Representación de $\text{Log}(j_{t=0})$ para la oxidación de CH_3OH 0,2 M sobre un electrodo de Pt(111) frente al potencial en HClO_4 0,1 M (\blacktriangle) y H_2SO_4 0,1 M (\bullet) hasta un potencial de 1,1 V.

El empleo de CD_3OH proporciona corrientes que son 3-4 veces más pequeñas que en el caso de CH_3OH . Este valor es el típico para un efecto isotópico primario en medios electroquímicos [17,18]. La relación entre las corrientes a tiempo cero para ambas especies se muestran en la tabla V.4. Los valores obtenidos indican que la rotura de un enlace C-H está implicado en la etapa determinante de la reacción. Si se utiliza agua deuterada como disolvente, y por tanto, al añadir CH_3OH , se forma CH_3OD por intercambio H-D rápido con el disolvente, las corrientes son sólo 1,8 veces inferiores a las obtenidas en H_2O . Este efecto se puede explicar por efectos del disolvente en las reacciones químicas [17], y suponen que en la etapa determinante de la reacción no se rompe un enlace O-H.

Las corrientes medidas a tiempo cero disminuyen con la fuerza del anión adsorbido sobre la superficie del electrodo, de la misma forma que se había observado voltamétricamente. Esto muestra una clara influencia de los aniones en la cinética de oxidación del metanol. Para el medio perclórico, en la zona entre 0,4 y 0,64 V, sobre la superficie del electrodo, no hay ni hidrógeno adsorbido (que se desorbe completa-

$j_{t=0}(\text{CH}_3\text{OH})$ $/j_{t=0}(\text{CD}_3\text{OH})$	HClO_4 0,1 M		H_2SO_4 0,1 M		H_3PO_4 0,1 M	
	$E=0,51$ V	$E=0,71$ V	$E=0,51$ V	$E=0,71$ V	$E=0,51$ V	$E=0,71$ V
Pt(111)	4,1	4,1	3,2	3,1	4,3	3,0
Pt(110)	4,8	4,6	3,0	1,2	4,2	3,4
Pt(100)	5,8	2,1	8,1	3,2	7,6	9,5

Tabla V.4. Relación entre las corrientes de oxidación a tiempo cero obtenidas en CH_3OH 0,2 M y CD_3OH 0,2 M.

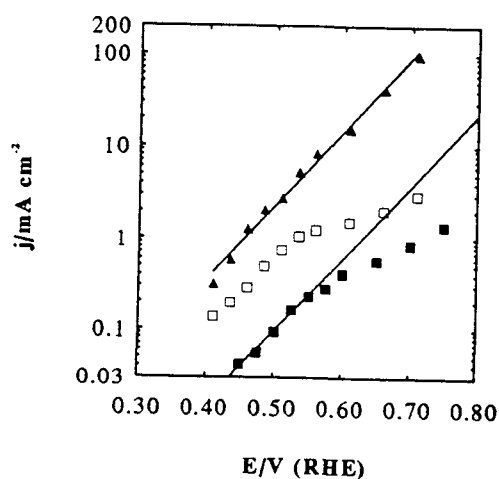


Figura V.11. Representación de $\text{Log}(j_{t=0})$ para la oxidación de CH_3OH 0,2 M sobre un electrodo de Pt(111) frente al potencial en HClO_4 0,1 M (▲), H_3PO_4 10^{-3} M + HClO_4 0,1 M (□) y H_3PO_4 0,1 M (■).

adsorción del anión fosfato sobre el electrodo de Pt(111) que del anión (bi)sulfato.

La influencia de los aniones sobre la cinética de oxidación del metanol, también depende de la concentración de éstos. Así, si se emplea como electrolito soporte una disolución de H_3PO_4 10^{-3} M + HClO_4 0,1 M, se obtienen valores de corriente que están

mente a 0,4 V [5]) ni aniones específicamente adsorbidos (que se adsorben a un potencial de 0,65 V [6]). Por lo tanto la reacción de oxidación de metanol transcurre sobre la superficie del electrodo sin interferencia alguna. En cambio, en medios sulfúrico y fosfórico coincidiendo con la aparición voltamétrica de los estados inusuales a 0,35 V [2,5], se adsorben los aniones fosfato y (bi)sulfato. Su adsorción sobre la superficie dificulta la reacción de oxidación del metanol sobre el sustrato de Pt(111). Además, la mayor disminución de corriente en medio fosfato es consecuente con la mayor fuerza de

entre los obtenidos para HClO_4 0,1 M y H_3PO_4 0,1 M (fig. V.11). La adsorción de los aniones fosfato sobre el electrodo de Pt(111) tiene lugar a potenciales más positivos, afectando de forma menos intensa la oxidación del metanol.

La zona lineal donde se tiene una pendiente de Tafel de 120 mV dec^{-1} en medio perclórico, es lo suficientemente amplia como para afirmar que la etapa determinante de la reacción es la que incluye la primera transferencia electrónica. Como la cinética de reacción muestra un marcado efecto isotópico en la sustitución del hidrógeno metílico por deuterio, en esta etapa tiene que haber una rotura de enlace C-H. Todo ello lleva a proponer que la etapa determinante de la reacción sea:



Esta misma etapa fue propuesta por Bagotzky [19] para el proceso de oxidación del metanol sobre electrodos policristalinos de platino.

Con los otros electrolitos, el intervalo donde se obtiene una cinética de Butler-Volmer es más corto, pero los valores encontrados hacen proponer la misma etapa determinante de la reacción.

A partir de 0,5 V en medio sulfúrico y fosfórico, los puntos experimentales se desvían de la cinética de Butler-Volmer hacia menores valores de corriente. Como en la zona entre 0,5 y 0,7 V para el medio perclórico sí se obtiene un comportamiento lineal, los aniones adsorbidos tienen que ser los responsables de la desviación respecto al modelo teórico. Se sabe por la técnica de *second harmonic generation* (SHG), que el anión (bi)sulfato modifica la susceptibilidad no lineal de la superficie de platino [20]. Este hecho proporciona una evidencia que los electrones de la superficie participan en la adsorción del anión. Si los electrones de la superficie participan en el enlace con el anión, se habrá modificado la estructura electrónica de la superficie y alterado las interacciones de ésta con el metanol, lo que supondrá desviaciones respecto al modelo ideal. Si las interacciones platino-anión aumentan al aumentar el potencial, como es el

caso, los efectos electrónicos causados por la presencia del anión adsorbido aumentarán con el potencial y por tanto tendrá que observarse una mayor desviación.

También hay que destacar que los sitios donde tiene lugar la reacción de oxidación del metanol están rodeados por aniones específicamente adsorbidos, de forma similar a lo que ocurre con los centros rédox rodeados por ligandos en reacciones químicas o electroquímicas. Por tanto un modelo tipo Saveant [21] o Chidsey [22] puede explicar las desviaciones encontradas.

Las corrientes de oxidación del metanol a tiempo cero pasan por un máximo, para después caer a potenciales superiores a 0.75 V. Este hecho está de acuerdo con el comportamiento observado por voltametría. Como se afirmó en el apartado V.1, la adsorción de OH puede explicar esta disminución en medio perclórico, pero no en los medios sulfúrico ni fosfórico. Markovic y Ross [23], han propuesto, para un problema muy similar, que la disminución coincide con el pico que aparece a 0.75 V, en el voltograma del electrodo de Pt(111) en medio sulfúrico y en ausencia de metanol (fig V.1B). Este pico está relacionado con una adsorción de cantidades adicionales de (bi)sulfato [3]. En dicho momento, la formación de una estructura de (bi)sulfato más rígida y ordenada puede ser la causa de esta disminución de corriente. En medio fosfórico el voltograma no presenta características especiales en esta zona (fig. V.1C). Sin embargo, la explicación puede estar relacionada con un tipo de transformación similar.

k_{ad} (E=0,51 V)	HClO ₄ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 0,1 M	H ₃ PO ₄ 0,1 M
Pt(111)	0,26	0,070	0,0057
Pt(110)	2,9	0,16	0,019
Pt(100)	0,30	0,037	0,041

Tabla V.5. Valores de k_{ad} obtenidos para una concentración de CH₃OH 0,2 M en distintos electrolitos.

Otro dato cinético que se puede extraer de las medidas cronoamperométricas es la constante cinética para el bloqueo de la superficie por el CO formado a partir de metanol. En la tabla V.5 se encuentran los resultados obtenidos para los distintos medios

estudiados. Como se puede ver, sobre el electrodo de Pt(111), k_{ad} tiene un valor que es del mismo orden de magnitud que en el caso de Pt(100) pero inferiores a las del Pt(110). Sin embargo, siempre se ha dicho que el electrodo de Pt(111) es el menos susceptible al envenenamiento por parte del CO [7,8]. Viendo la forma de las transitorias de oxidación del metanol para el electrodo de Pt(111), se comprueba que tras la disminución de corriente inicial por formación de CO, ésta se estabiliza para dar un valor constante y no nulo. Esto supone que el bloqueo de la superficie no es total. De acuerdo con esto, los valores de θ_{max} obtenidos para el plano de Pt(111) están en el entorno de 0.5-0.8. Para el resto de los planos, el valor de θ_{max} es siempre próximo a 1, lo que supone que la superficie está totalmente bloqueada. De esta forma, aunque k_{ad} para el electrodo de Pt(111) sea del mismo orden de magnitud que para el de Pt(100), la acumulación de veneno sobre la superficie es mucho menor y por tanto, tiene una menor influencia en el mecanismo de oxidación del metanol.

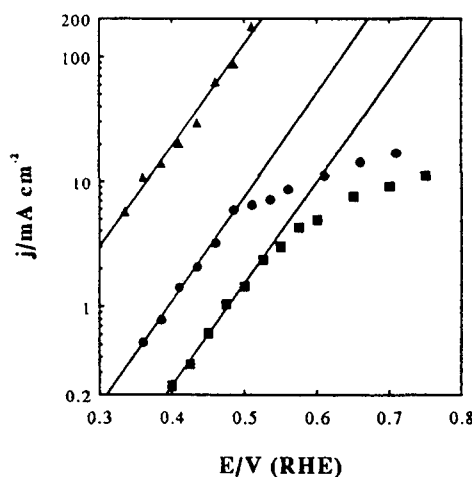


Figura V.12. Representación de $\log(j_{t=0})$ para la oxidación de CH_3OH 0,2 M sobre un electrodo de Pt(110) frente al potencial en HClO_4 0,1 M (\blacktriangle), H_2SO_4 0,1 M (\bullet) y H_3PO_4 0,1 M (\blacksquare).

Para el electrodo de Pt(110), la adsorción de aniones tiene lugar en un proceso solapado con la desorción del hidrógeno [4,24] y

Pt(110). El electrodo de Pt(110)

presenta la mayor actividad de los tres electrodos estudiados. Las corrientes medidas a tiempo cero pueden llegar a ser tan altas como 156 mA cm^{-2} en HClO_4 0,1 M para un potencial de 0.51 V (tabla V.3). Para potenciales superiores, la transitoria registra una caída de la corriente muy rápida por formación del intermedio venenoso, lo que imposibilita su tratamiento por el método simplex.

Las corrientes obtenidas siguen dependiendo fuertemente del anión presente en la disolución, de la misma

probablemente alcanza el nivel de saturación en torno a un potencial de 0,3 V. Por lo tanto, los aniones está continuamente presentes sobre la superficie e influyen de forma notable en la cinética de oxidación.

Las pendiente de Tafel obtenida es en todos los casos de 120 mV dec^{-1} (fig. V.12), y con un efecto isotópico por el empleo de CD_3OH en vez de CH_3OH con un valor de 3-4 (tabla V.4). Por consiguiente, la misma etapa determinante de la reacción propuesta para el caso del electrodo de Pt(111) es válida en el presente caso.

El comportamiento lineal se observa en todo el rango de potenciales estudiado para el caso del medio perclórico. Sin embargo, para los otros dos restantes medios, los valores se desvían del comportamiento lineal a partir de un valor de potencial de 0,51 V. El mismo razonamiento que en el caso del Pt(111) explica esta desviación de la cinética de Butler-Volmer.

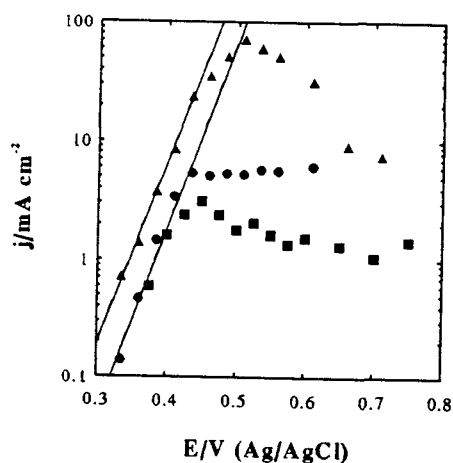


Figura V.13. Representación de $\text{Log}(j_{i=0})$ para la oxidación de CH_3OH 0,2 M sobre un electrodo de Pt(100) frente al potencial en HClO_4 0,1 M (\blacktriangle), H_2SO_4 0,1 M (\bullet) y H_3PO_4 0,1 M (\blacksquare).

velocidad distinta para el electrodo de Pt(100). También hay máximo a 0,5 V en medio

Pt(100). Los datos de corriente a

tiempo cero para el electrodo de Pt(100) (fig.V.13, tabla V.3) muestran que las velocidades de oxidación son intermedias entre las registradas para los electrodos de Pt(111) y Pt(110). El rango donde se puede obtener la pendiente de Tafel es relativamente corto, pero define una pendiente de 60 mV dec^{-1} . Este mismo resultado se había obtenido en medio básico para la oxidación de metanol por medio de la voltametría cíclica [25]. Evidentemente, una pendiente de Tafel distinta implica una etapa determinante de la

perclórico y corrientes aproximadamente constantes en los otros dos electrolitos a partir de 0,4 V.

A la hora de saber cual es la etapa determinante de la velocidad, hay que contar también con el efecto isotópico. En este caso el efecto es mayor que para los dos electrodos anteriores, por lo que la etapa determinante de la velocidad está implicada la rotura de un enlace C-H. Si se obtiene una pendiente de Tafel de 60 mV dec^{-1} , quiere decir que la etapa determinante de la velocidad es una etapa química que tiene lugar tras la primera transferencia electrónica. De acuerdo con esto se puede proponer el siguiente mecanismo:



Como en las reacciones V.10 y V.11 se hallan combinados un efecto isotópico en el equilibrio (reacción V.10) y cinético (reacción V.11), el efecto isotópico encontrado es mayor que en los casos anteriores, con unos valores entre 5 y 8.

Tras la zona de comportamiento lineal, la corriente disminuye en lugar de aumentar. Hay que tener en cuenta que la adsorción de aniones tiene lugar en los electrodos de Pt(100) simultáneamente con la desorción de hidrógeno [14,24], por lo que a potenciales superiores a 0,5 V para medio perclórico y 0,4 V, para los otros dos medios, la adcapa de aniones se ha completado. Para poder explicar la disminución de corriente hay que aceptar o bien que la naturaleza de la interacción entre la superficie y los aniones es distinta a los casos anteriores o bien que hay una fuerte interacción del agua con la superficie. De todas formas, las razones de esta disminución no dejan de ser especulaciones y se hace necesario un estudio más en profundidad de las interacciones aniones-substrato, que está fuera de los objetivos de esta tesis.

V.4. COMPORTAMIENTO DEL METANOL EN ULTRA ALTO VACÍO. COMPARACIÓN CON SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS.

El mecanismo de descomposición del metanol sobre la superficie de platino en sistemas de ultra alto vacío (UHV) [26] difiere notablemente del encontrado para los sistemas electroquímicos [19]. Un UHV el mecanismo encontrado es el representado en la figura V.14. La descomposición del metanol comienza por la pérdida del H enlazado al grupo -OH, dando un intermedio metoxi. A continuación, se pierde el resto de los hidrógenos metílicos, dando CO. Éste es el caso de la superficie de Pt(110) (2x1) [27]. Para esta superficie se encuentra que la sustitución isotópica de los hidrógenos metílicos no hace variar la velocidad de descomposición del metanol, mientras que existe un efecto isotópico para la sustitución del hidrógeno del grupo alcohólico [27]. Además, los datos de EELS (*electron energy loss spectroscopy*), demuestra la existencia del intermedio metoxi [27]. El caso de la superficie de Pt(111) es la única excepción al esquema presentado en la figura V.14; el metanol se adsorbe molecularmente y descompone para dar CO e H₂, sin que se haya detectado especie intermedia alguna [28,29,30]. Como se ha visto en los anteriores apartados, en sistemas electroquímicos el intermedio metoxi no existe y la reacción transcurre a través de un intermedio CH₂OH_{ads}.

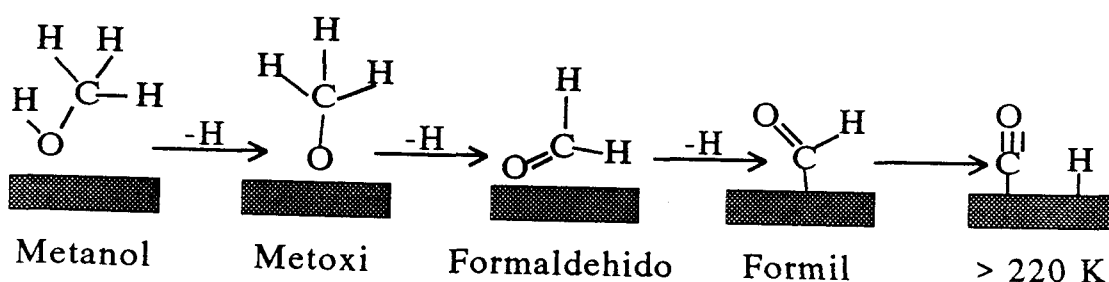


Figura V.14. Esquema del mecanismo de oxidación del metanol sobre metales de los grupos VIII y Ib en UHV, según referencia 26.

El distinto comportamiento del metanol en ambos sistemas se debe sin duda al distinto entorno químico que les rodea. La primera gran diferencia que separa los sistemas de UHV y electroquímicos es la presencia de agua en este último caso. Se

puede pensar que las diferencias que surgen se deben a la participación del agua en el mecanismo de oxidación del metanol. Así, el agua puede reaccionar con los grupos CH_3 del metanol para producir el intermedio CH_2OH . Si esto fuera así, se tendría que haber encontrado una mayor diferencia entre la utilización de H_2O y D_2O como disolvente. La relación entre las corrientes encontradas para ambos medios es siempre inferior a 2, lo que descarta la participación del agua en la etapa determinante de la reacción. Más aún, el mayor efecto del agua debe ser la modificación de las interacciones entre la molécula de metanol y el electrodo por medio de los efectos del disolvente [17].

Simples magnitudes termodinámicas sugieren que la escisión de un enlace C-H (94 kcal mol^{-1}) es más favorable que la rotura de un enlace O-H ($104 \text{ kcal mol}^{-1}$) para la molécula de metanol [26]. Sin embargo sobre los metales de los grupos VIII y IB, la escisión del enlace O-H tiene lugar primero, incluso en los metales con un enlace débil con el oxígeno. Nadie sabe a ciencia cierta por qué la rotura del enlace O-H es dominante en UHV, pero una posibilidad es que la molécula de metanol, para recubrimientos superficiales bajos, se enlaza a la superficie a través del oxígeno. El platino es un elemento escasamente electropositivo, y en UHV el campo local próximo a la superficie está alineado de tal forma que el metanol tiende a orientarse con el átomo de oxígeno próximo a la superficie [31]. De esta forma el grupo hidroxilo se encuentra en las proximidades de la superficie del metal, mientras que el hidrógeno metílico se encuentra a una distancia de 2-3 Å. Teniendo en cuenta consideraciones geométricas, la rotura del enlace O-H está favorecida frente a la del enlace C-H.

Hasta ahora, no hay estudios que indiquen cuál es la geometría de la molécula de metanol sobre la superficie del electrodo en sistemas electroquímicos antes de que empiece su descomposición y oxidación. Sin embargo, varios factores sugieren que la molécula se adsorbe con el grupo CH_3 orientado hacia la superficie. En la interfase sólido/líquido, el campo eléctrico es reducido, ya que los estudios se realizan a un potencial en las proximidades del potencial de carga cero, potencial que es 1-1,5 V inferior al potencial del platino limpio en UHV [31]. Además el agua presenta una alta constante dieléctrica, por lo que el campo en las proximidades del electrodo se ve

reducido de forma notable. Esto hace que la fuerza para atraer el átomo de oxígeno próximo a la superficie sea menor que en UHV.

Hay otro tipo de interacciones que también afectan a la reactividad del metanol en la interfase sólido/líquido; son las interacciones hidrofílicas. Se cree que en disolución cada grupo OH del metanol está enlazado a tres moléculas de agua [32,33]. Estas moléculas de agua intentarán evitar el enlace del oxígeno a la superficie. Por contra, el grupo CH₃ no está protegido en disolución, lo que supone que su adsorción sobre la superficie está facilitada.

El distinto comportamiento encontrado para el metanol en UHV y en medio acuoso ilustra las diferencias que pueden aparecer en el mecanismo de una reacción por efecto del agua. Aunque el agua no participe directamente en la reacción, puede influir en las interacciones entre las distintas especies que intervienen en la reacción y la superficie del electrodo, dando un mecanismo totalmente distinto.

V.5. CONCLUSIONES.

- La corriente de oxidación del metanol en los distintos planos monocristalinos de platino sigue la relación: Pt(110)>Pt(100)>Pt(111). La corriente también depende del electrolito soporte utilizado: HClO₄ >H₂SO₄ >H₃PO₄.
- La pendiente de Tafel encontrada para los electrodos de Pt(110) y Pt(111) es de 120 mV dec⁻¹, mientras que para el electrodo de Pt(100) es de 60 mV dec⁻¹.
- Los efectos isotópicos encontrados indican que el enlace C-H está implicado en la etapa determinante de la reacción de oxidación del metanol.
- La etapa determinante de la reacción para los electrodos de Pt(110) y Pt(111) es la primera transferencia electrónica en la que se rompe un enlace C-H. Para el electrodo de Pt(100), la etapa determinante es una etapa química tras la primera transferencia electrónica.

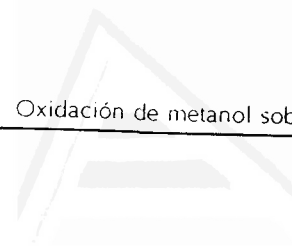
- Existe una gran diferencia de comportamiento del metanol en sistemas electroquímicos y en UHV, debido principalmente a la gran diferencia de entorno químico. En UHV, el metanol rompe primero el enlace O-H, dando como producto final CO.

V.6. REFERENCIAS.

1. R. Parsons y T. Van der Noot,
J. Electroanal. Chem., 257 (1988) 9.
2. A. Wieckowski, P. Zelenay y K. Varga,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1247.
3. P.W. Faguy, N. Markovic, R.R. Adzic, C.A. Fierro y E.B. Yeager,
J. Electroanal. Chem., 289 (1990) 245.
4. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu, y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 489.
5. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 265.
6. E. Herrero, J.M. Feliu, A. Wieckowski y J. Clavilier,
Surf. Sci., 325 (1995) 131.
7. J. Clavilier, C. Lamy y J.M. Lèger,
J. Electroanal. Chem., 125 (1981) 249.
8. C. Lamy, J.M. Leger J. Clavilier y R. Parsons,
J. Electroanal. Chem., 150 (1983) 71.
9. R.R. Adzic,
en "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol. 21, J.O'M. Bockris, B.E. Conway
y R.E. White, (eds.), Plenum Press, Nueva York, 1990.
10. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 191.

11. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz.
J. Electroanal. Chem., 350 (1993) 73.
12. J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi y M.A. Zamakhchari,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1291.
13. R. Gómez y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 354 (1990) 189.
14. M. Gamboa-Aldeco, E. Herrero, P.S. Zelenay y A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 348 (1993) 451.
15. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 383 (1995) 145.
16. A. Wieckowski y J. Sobkowski,
J. Electroanal. Chem., 63 (1975) 63.
17. A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 78 (1977) 229.
18. R.K. Thorton y E.R. Thorton,
en "Isotope Effects in Chemical Reactions", ACS monograph, vol. 167, Van
Nostrand Reinhold, Nueva York, 1970.
19. V.S. Bagotzky, Yu.B. Vassiliev y O.A. Khazova,
J. Electroanal. Chem., 81 (1977) 229.
20. D.J. Campbell y R.M. Corn,
J. Phys. Chem., 92 (1988) 5796.
21. C.P. Andrieux, I. Gallardo y J.-M. Saveant,
J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 1620.
22. C.E.D. Chidsey,
Science, 251 (1991) 919.
23. N. Markovic y P.N. Ross,
J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 499.

24. R. Gómez,
Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Noviembre 1994.
25. R.R. Adzic, A. Marinkovic, A.V. Trikovic y N. Markovic,
Extended Abstract, 181 meeting of The Electrochemical Society, St. Louis, Mayo
1992.
26. J.L. Davis y M.A. Barteau,
Surf. Sci., 197 (1987) 387.
27. K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang y R.I. Masel,
J. Phys. Chem., 96 (1992) 8509.
28. J. Wang, y R.I. Masel,
Surf. Sci., 243 (1991) 199.
29. B.A. Sexton
Surf. Sci., 102 (1981) 207.
30. K.D. Gibson y L.H. Dubois,
Surf. Sci., 233 (1990) 59.
31. S.C. Chang, L.W. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 5341.
32. W.L. Jorgerson y J.D. Madara,
J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 1407.
33. G. Bolis, G. Corongiu y E. Clementi,
Chem. Phys. Lett., 86 (1982) 229.



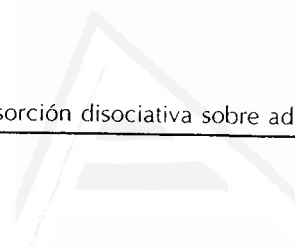
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VI.

**ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO Y
METANOL SOBRE ELECTRODOS MONOCRISTALINOS DE
PLATINO MODIFICADOS.**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Se ha visto en el apartado anterior que el CO juega un papel muy importante dentro del mecanismo de oxidación del metanol, donde se ha puesto de manifiesto la complejidad de este proceso. Para eludir dicha complejidad, puede utilizarse una molécula modelo más sencilla que dé lugar a reacciones similares sobre los electrodos de platino. Este trabajo se va a centrar principalmente en el estudio del CO adsorbido, proveniente tanto de la disociación del ácido fórmico y del metanol como de la adsorción directa sobre electrodos monocristalinos de platino modificados.

La oxidación del ácido fórmico y del metanol tiene lugar a través de un mecanismo de dos vías paralelas [1], una de las cuales transcurre a través de un intermedio fuertemente adsorbido, denominado venenoso. Este intermedio venenoso, que ha sido identificado en forma estable como CO [2], se adsorbe fuertemente sobre la superficie del electrodo. El elevado potencial de oxidación del CO hace que se acumule sobre la superficie del electrodo, bloqueándola e impidiendo la oxidación de las moléculas orgánicas a través de la vía del intermedio activo, que lleva a la formación de CO₂ a potenciales bajos.

La formación del intermedio venenoso es un proceso espontáneo que ocurre incluso a circuito abierto y que puede llegar a bloquear una gran parte de la superficie activa del electrodo [3,4]. Como la formación del intermedio venenoso supone la disociación de la molécula orgánica, este proceso también es conocido como una adsorción disociativa. La cantidad máxima de CO que se puede acumular sobre la superficie depende de dos factores:

- 1) Del recubrimiento máximo que se puede alcanzar por adsorción directa de CO, esto es, de las interacciones entre las moléculas de CO que forman la adcapa.

- 2) Del número de sitios adyacentes no bloqueados necesarios para que la molécula orgánica se adsorba y disocie dando el intermedio venenoso, es decir, de la reacción superficial que genera el intermedio venenoso a partir de la molécula orgánica.

Como se verá a continuación, las moléculas de ácido fórmico y de metanol van a necesitar más sitios de adsorción libres que la molécula de CO para adsorberse y dar el intermedio venenoso, lo que hace siempre se alcancen recubrimientos de CO inferiores al máximo obtenido por adsorción directa. Es decir, alcanzado un recubrimiento dado de CO, que no bloquea totalmente la superficie del electrodo, el número de sitios adyacentes y libres sobre la superficie es inferior al necesario para que la reacción de formación del intermedio venenoso tenga lugar, deteniéndose entonces este proceso.

Si el electrodo de platino se modifica por distintos adátomos, la presencia de éstos sobre la superficie afecta la reacción de formación del intermedio venenoso. El efecto del adátomo sobre la superficie puede ser fundamentalmente de dos tipos:

- 1) Un efecto tercer cuerpo [5]. El adátomo bloquea parte de los sitios de adsorción de la superficie de tal forma que el número de sitios adyacentes no bloqueados sea inferior al necesario para que la reacción de disociación de la molécula orgánica tenga lugar. Este tipo de efecto comportará la inhibición total de la reacción de formación de CO cuando se tienen recubrimientos del adátomo medios y altos.
- 2) Un efecto electrónico. La presencia del adátomo modifica de tal forma las propiedades electrónicas de la superficie que altera las propiedades catalíticas de la superficie. Como resultado de esta alteración se puede llegar a inhibir totalmente la formación del intermedio venenoso, incluso a recubrimientos bajos del adátomo.

Los distintos sistemas adátomo-electrodo van a ser clasificados de acuerdo con estos dos tipos de comportamientos descritos. Como primer apartado se estudiará la

formación del intermedio venenoso sobre electrodos de Pt(111) y Pt(100) sin modificar, que servirá luego de comparación con el comportamiento observado para los electrodos modificados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

VI.1. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO Y DE METANOL SOBRE ELECTRODOS DE PT(111) SIN MODIFICAR.

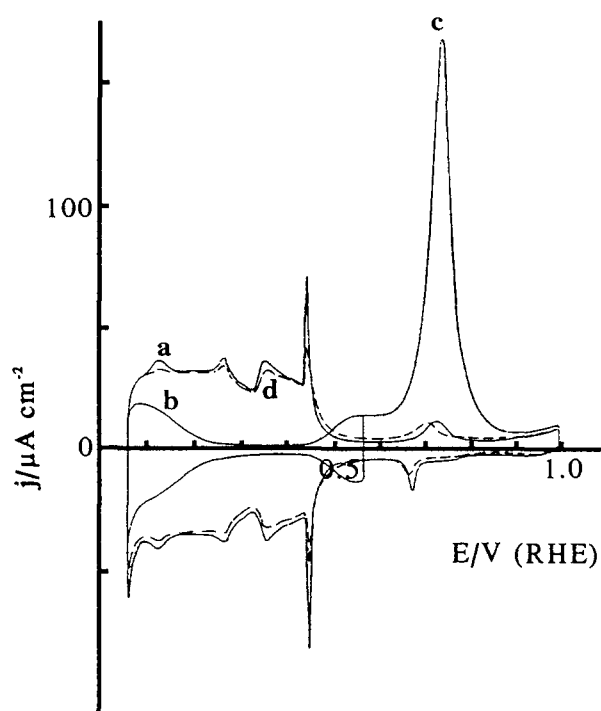


Figura VI.1. Experiencia de adsorción disociativa de metanol en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(111) sin modificar. **a** perfil voltamétrico inicial del electrodo, **b** voltagrama del electrodo bloqueado por el intermedio venenoso, **c** oxidación del veneno y **d** recuperación del las propiedades del electrodo tras la oxidación del veneno.

La figura VI.1 muestra el experimento de adsorción disociativa para el metanol sobre un electrodo de Pt(111) sin modificar. En los experimentos de adsorción disociativa de ácido fórmico, no se encuentran diferencias significativas con los resultados mostrados en la figura VI.1. En ambos casos, el intermedio venenoso no llega a bloquear totalmente la superficie, como demuestra la presencia de estados de adsorción del platino. El valor de S_b obtenido, 0,79, representa que el CO ha bloqueado solamente el 79 % de los sitios de adsorción de platino.

La presencia de CO sobre la superficie en un recubrimiento inferior

al de saturación, (independientemente de cual sea el origen del CO) hace que los estados de adsorción inusuales del Pt(111) se desplacen hacia potenciales más positivos. Este desplazamiento es típico de las superficies del electrodo de Pt(111) cuyo orden bidimensional se ha visto reducido por la presencia de adátomos [6], moléculas adsorbidas [7] o escalones [8]. Se puede obtener una imagen meramente cualitativa del

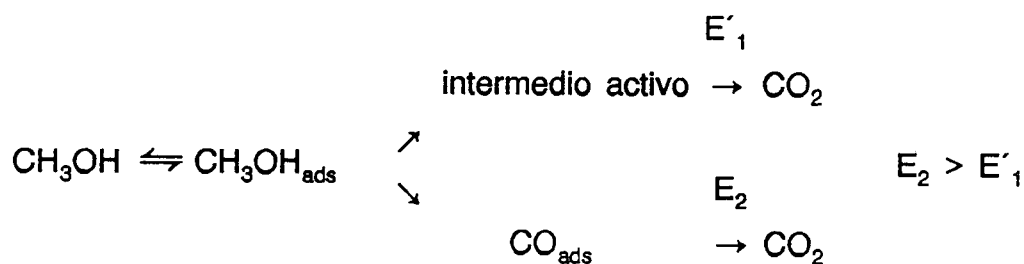
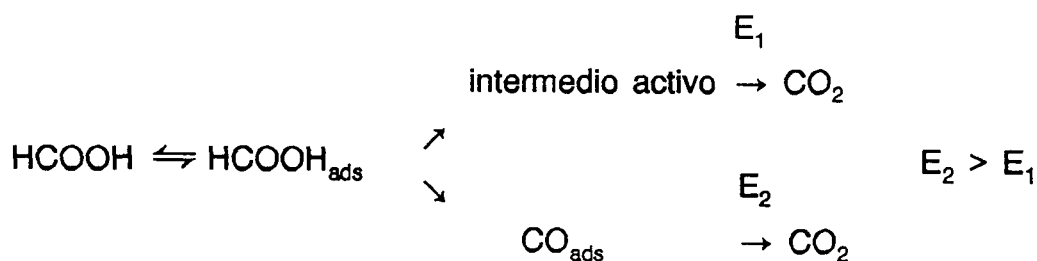
tipo de orden presente en la superficie comparando la forma y potencial de los estados inusuales con los que se obtienen en superficies escalonadas con terrazas (111). Para el recubrimiento máximo de intermedio venenoso, los estados inusuales se asemejan a los obtenidos con superficies escalonadas con una longitud de terraza de menos de cinco átomos de platino. Este valor relativamente pequeño indica que la distribución del CO sobre la superficie es más o menos uniforme. Una distribución no uniforme (formando islas) del CO, haría que el perfil voltamétrico de los estados inusuales se asemejara a los obtenidos con superficies escalonadas de mayor tamaño de terraza y con probabilidad daría lugar a la aparición del "spike" característico del orden a larga distancia de las terrazas de Pt(111) [8].

La oxidación del intermedio venenoso da lugar a un pico a 0,75 V idéntico a los obtenidos para la oxidación de CO adsorbido directamente sobre la superficie para recubrimientos bajos de CO [7]. Todas las especies formadas en la adsorción disociativa han sido oxidadas en un único pico durante el primer barrido hasta 0,90 V, lo que descarta la presencia de otras especies distintas al CO sobre la superficie que fueran oxidables a potenciales más altos.

Para medir la carga de oxidación del intermedio venenoso, Q_{iv} , se van a utilizar los mismos criterios de corrección empleados en la medida de cargas de oxidación de CO expuestos en la referencia [9] y que se detallan ampliamente en el apartado VII.4. La cargas de oxidación del intermedio venenoso son $181 \mu\text{C cm}^{-2}$ para el metanol y $190 \mu\text{C cm}^{-2}$ para el ácido fórmico. Estas cargas representan recubrimiento de CO de 0,38 y 0,40, respectivamente. Los valores de recubrimiento de CO así obtenidos son sensiblemente superiores a los obtenidos en experimentos de espectroscopía infrarroja *in situ* [10]. La diferencia de valores puede deberse a las distintas condiciones experimentales (tiempo y potencial de formación de intermedio venenoso) empleadas.

Los valores de recubrimiento obtenidos son sensiblemente inferiores (algo más de la mitad) al recubrimiento máximo de CO alcanzable por adsorción directa [9,11]. Esto quiere decir que existe una inhibición de la reacción de adsorción disociativa del ácido fórmico (y del metanol) que lleva a la obtención de recubrimientos de CO inferiores al

máximo posible. Por lo tanto, la reacción de formación del intermedio venenoso viene limitada por la accesibilidad de la superficie y no por interacciones, p.e. repulsivas entre las moléculas que forman la adcapa de CO. Este fenómeno de inhibición debe pues, contemplarse en el marco del mecanismo general de oxidación superficial de la molécula orgánica. De forma general puede escribirse que el mecanismo de oxidación es el siguiente:



De acuerdo con este mecanismo, la inhibición en la formación del intermedio venenoso puede tener lugar bien en la etapa de adsorción de la molécula orgánica, bien en la etapa de disociación. Si la etapa inhibida fuese la adsorción, por ser esta etapa común a la vía de oxidación directa, la inhibición afectaría por igual a las dos vías. Como la oxidación directa de la molécula orgánica puede tener lugar sobre superficies envenenadas [12], la inhibición en la etapa de adsorción directa de la molécula queda descartada. La inhibición se da, por tanto, en la reacción de disociación de la molécula orgánica. Esta inhibición de la etapa de disociación indica dos cosas:

- 1) El número de sitios necesarios para que la disociación ocurra tiene que ser mayor de 2. La molécula de CO requiere 1 ó 2 sitios de platino libres para que la adsorción tenga lugar. Los menores recubrimientos de CO obtenidos en los experimentos de adsorción disociativa suponen que la disociación necesita un mayor número de sitios de platino libres.
- 2) La vía que transcurre a través del intermedio activo requiere un menor número de sitios de adsorción libres que la que transcurre a través del intermedio venenoso, ya que en superficies con $\Theta_{\text{CO}}=0,79$ la disociación de la molécula está totalmente inhibida, mientras que la oxidación directa todavía tiene lugar [12].

Las escasas diferencias encontradas entre la disociación del ácido fórmico y el metanol, indican que los requerimientos estéricos son similares en ambos casos.

VI.2. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(100) SIN MODIFICAR.

La experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico sobre un electrodo de Pt(100) se muestra en la figura VI.2. El pico de adsorción que aparece a 0,36 V y la ausencia de señal a 0,27 V (curva a) son característicos de superficies bien ordenadas [3,13], como se ha demostrado usando superficies escalonadas [14].

Tras la formación y adsorción del intermedio venenoso, los estados de adsorción del platino están parcialmente bloqueados (curva b). El pico a 0,36 V ha desaparecido totalmente, y la adsorción de hidrógeno se ha desplazado hacia potenciales más negativos. Como se verá en el apartado VIII.1, la adsorción directa de CO puede bloquear todos los sitios de adsorción del platino [15], por lo que la situación es similar a la descrita para los electrodos de Pt(111). Es decir, para ese recubrimiento máximo de CO obtenido espontáneamente, el electrodo de Pt(100) no es capaz de formar más moléculas de CO sobre la superficie del electrodo a partir de una molécula de ácido fórmico, ya que la presencia de CO ha inhibido totalmente su formación. Como en el

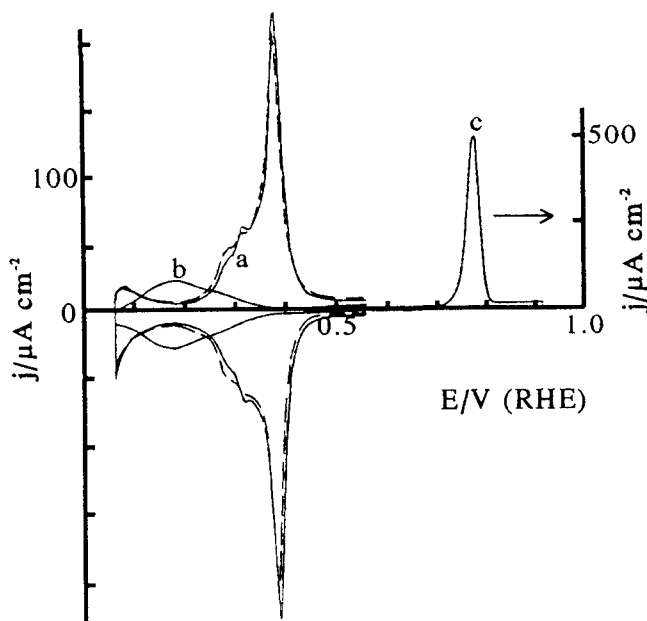


Figura VI.2. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(100) sin modificar. **a**, **b**, **c** y **d** como en figura VI.1

tado anterior, la inhibición de la formación del intermedio venenoso se debe a una inhibición en la etapa de disociación de la molécula de ácido fórmico y no en la de adsorción.

Siguiendo con el planteamiento del párrafo anterior, se puede suponer que sobre la superficie bloqueada por el intermedio venenoso, los sitios de adsorción no bloqueados por el CO se encuentran distribuidos de tal forma que no permiten la formación del intermedio venenoso, pero sí la oxidación del ácido fórmico. Este hecho puede corroborar la idea de que el ácido fórmico necesite un mayor número de sitios de platino libres y adyacentes para disociarse que para oxidarse, como ha sido propuesto con anterioridad [16].

Para determinar la carga de oxidación del CO, se van a realizar las mismas correcciones que las descritas en el apartado XII.3. Con estas correcciones se obtiene una carga de oxidación de $300 \mu\text{C cm}^{-2}$, mucho mayor que la carga de oxidación de CO obtenida para el plano (111). Sin embargo, el bloqueo de la superficie ($S_b=0,73$) es similar al obtenido para los electrodos de Pt(111). Por tanto, se puede afirmar que la

caso anterior, la inhibición puede ser debida, bien a la inhibición de la adsorción del ácido fórmico en la superficie del electrodo, bien a la inhibición de la disociación de la molécula. En experiencias de formación del intermedio venenoso fallidas, donde la disolución de electrolito soporte se ha contaminado por la presencia de ácido fórmico, se encuentra que sobre las superficies bloqueadas por el intermedio venenoso se pueden detectar corrientes de oxidación directa del ácido fórmico. De acuerdo con el mecanismo de oxidación propuesto en el apar-

formación del intermedio venenoso es más eficiente sobre el electrodo de Pt(100) que sobre el de Pt(111), dando como resultado un mayor empaquetamiento de las moléculas de CO sobre la superficie del electrodo en el caso del Pt(100).

El pico de oxidación del CO aparece a 0,79 V, valor típico para electrodos de Pt(100) parcialmente recubiertos por CO (véase apartado XI.1). La recuperación de las propiedades adsorptivas de la superficie tras la oxidación es completa, lo que supone que todas las especies adsorbidas sobre la superficie han sido oxidadas, y que esas especies son únicamente el CO adsorbido o moléculas más fácilmente oxidables. El único cambio del perfil de oxidación obtenido tras la oxidación con respecto al inicial se observa por la ligera disminución de los estados de adsorción a 0,36 V y el aumento de los correspondientes a 0,27 V. El cambio puede ser debido a una pequeña pérdida de orden a larga distancia, probablemente debida adsorción de pequeñas cantidades de oxígeno en el límite superior del barrido voltamétrico.

VI.3. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS EN LOS QUE SE ENCUENTRA UN EFECTO ELECTRÓNICO: SISTEMAS Bi-Pt(111), As-Pt(111), Te-Pt(111), Sn-Pt(111) Y Pb-Pt(111).

Para el sistema Bi-Pt(111), resultados previos indican que la formación del intermedio venenoso está totalmente inhibida para un recubrimiento de bismuto de 0,10 [17]. Esto supone una importante inhibición de la formación del ácido fórmico sobre estas superficies, que tiene reflejo en la curva voltamétrica de oxidación del ácido fórmico. Para superficies sin modificar, las corrientes de oxidación del ácido fórmico en el barrido positivo son siempre inferiores (debido al proceso de envenenamiento del electrodo) a las obtenidas en el barrido negativo [18]. Al añadir pequeñas cantidades de bismuto sobre la superficie, la relación de corrientes se invierte, lo que implica un proceso de envenenamiento lento o totalmente inhibido [17].

El objetivo ahora es estudiar como varían las cantidades máximas de intermedio venenoso que se pueden obtener con el recubrimiento del adátomo. La figura VI.3A

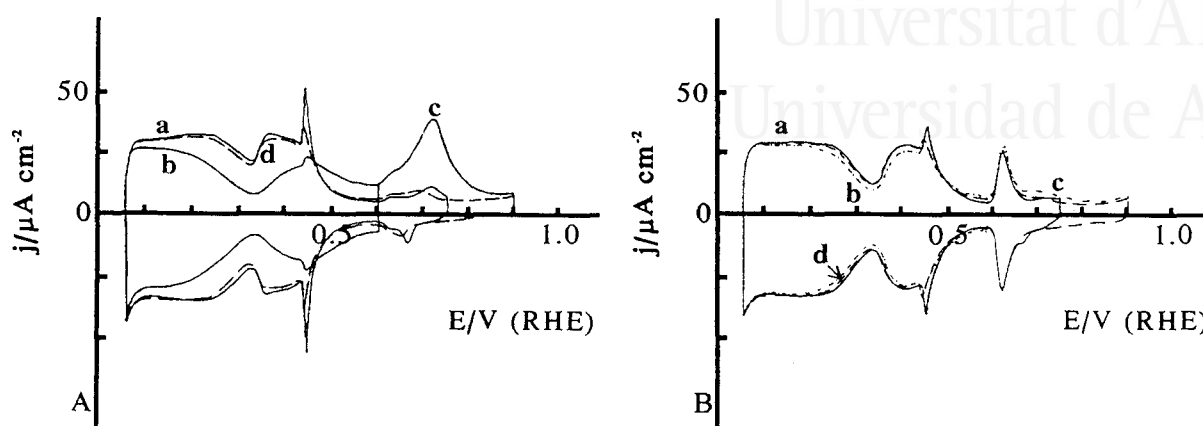


Figura VI.3. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con **A)** $\Theta_{\text{Bi}}=0,01$ y **B)** $\Theta_{\text{Bi}}=0,04$. a, b, c y d como en figura VI.1

muestra los resultados obtenidos para un recubrimiento de bismuto inferior a 0,01. La presencia del bismuto irreversiblemente adsorbido se hace visible en el pequeño pico que aparece a un potencial de 0,62 V. Tan pequeña cantidad de bismuto tiene sin embargo efectos dramáticos sobre la formación del intermedio venenoso. La carga de oxidación del intermedio venenoso, Q_{iv} , ha disminuido a menos de un tercio de la obtenida para superficies sin modificar, encontrándose un valor de $46 \mu\text{C cm}^{-2}$. Para un recubrimiento tan bajo, la posibilidad de que dicha disminución esté causada por un efecto tercer cuerpo está totalmente descartada ya que sobre la superficie hay menos de 1 adátomo de bismuto por cada 100 de platino.

Se puede argumentar que la disminución de cantidad de intermedio venenoso sobre la superficie se debe a un proceso de catálisis de la oxidación directa del ácido fórmico que lleve a que la vía a través del intermedio activo se encuentre cinéticamente favorecida frente a la vía que transcurre a través del intermedio venenoso. Sin embargo, para un recubrimiento de bismuto de 0,01 el incremento de la corriente de oxidación es pequeño [17] e insuficiente para justificar la brusca caída en la formación del intermedio venenoso. Además, la formación del veneno tiene lugar a circuito abierto, por lo que la oxidación directa no debe tener lugar. Por tanto, la inhibición encontrada

tiene que deberse a la presencia de un efecto electrónico del bismuto sobre la superficie del electrodo que afecta a la disociación del ácido fórmico o la adsorción de los productos resultantes de la disociación.

De la influencia del bismuto adsorbido sobre las propiedades electrónicas de una superficie de Pt(111) hay pruebas suficientes. Por una parte se sabe que la presencia de bismuto hace disminuir el valor de la función de trabajo de la superficie [19]. Por otra parte, la presencia de bismuto modifica la proporciones relativas de las poblaciones de CO lineal y puente sobre la superficie, bien sea en vacío [20] o en sistemas electroquímicos [9,21], y también cataliza la oxidación del ácido fórmico [17], con corrientes de oxidación muy superiores a las que podrían obtenerse sobre un electrodo de Pt(111) en ausencia de veneno [22].

La comparación con el efecto que el bismuto causa sobre la adsorción directa de CO y la formación de CO a partir de ácido fórmico puede resultar interesante. Se sabe que el bismuto adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) estabiliza la adsorción del CO sobre el electrodo al aumentar la retrodonación [9,23] (apartado VIII.3). Considerando únicamente los efectos sobre el CO se tendría que esperar que la formación de CO a partir de ácido fórmico no estuviese inhibida. Sin embargo, a pesar de la estabilización de la molécula de CO adsorbida sobre el electrodo, se produce una inhibición total de la formación de CO para recubrimientos bajos. La inhibición, por tanto, tiene que afectar directamente a la etapa de disociación, en el que la modificación afecte a la forma en que el ácido fórmico se disocia como se verá en el apartado VII.3.

Para recubrimientos bajos de bismuto, donde todavía se da la formación del intermedio venenoso, la oxidación del CO adsorbido se da en un proceso separado de la oxidación superficial del adátomo. En este sentido, la forma del pico de oxidación del CO es similar a la obtenida para la adsorción directa de CO a recubrimientos inferiores de saturación [9]. Se verá en el apartado VIII.1 que cuando el CO esta adsorbido en posiciones próximas a los adátomos de bismuto, éste influye en el potencial de oxidación de los adátomos, desplazando su potencial de oxidación hacia potenciales más positivos. Al no observarse influencia en la posición del pico de oxidación del

bismuto por la presencia de CO, se puede suponer que las moléculas de CO se encuentran en posiciones alejadas de los adátomos de bismuto. La preferencia de las moléculas de CO por posiciones alejadas de los adátomos indica que la adsorción disociativa también ha tenido lugar en posiciones alejadas y que por tanto el bismuto está inhibiendo la disociación del ácido fórmico en los átomos de platino próximos al bismuto adsorbido.

Para recubrimientos de bismuto superiores a 0,04 (fig. VI.3B), la reacción de formación del intermedio venenoso ha sido totalmente inhibida, como había sido observado anteriormente [17]. Las pequeñas diferencias entre el perfil de adsorción-desorción antes y después de la oxidación del CO son debidas a la oxidación de ácido fórmico u otras impurezas volátiles adsorbidas durante la experiencia.

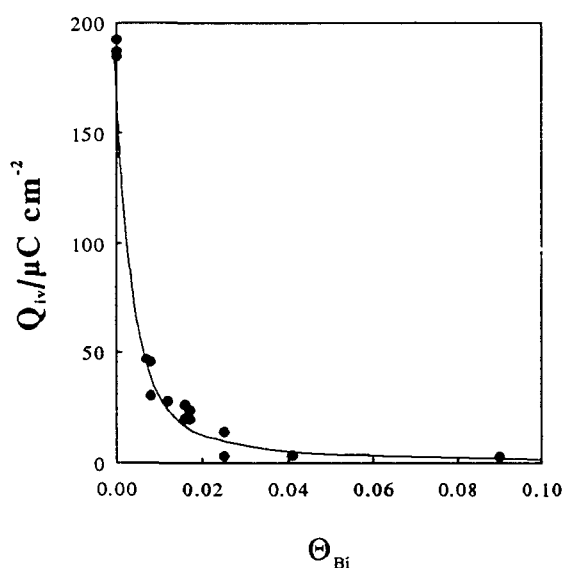


Figura VI.4. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Bi} sobre un electrodo de Pt(111).

Los valores de Q_{iv} frente al recubrimiento de bismuto están representados en la figura VI.4. Los valores de Q_{iv} caen de forma no lineal con el recubrimiento de bismuto, lo que también sugiere la presencia de un efecto electrónico.

El sistema As-Pt(111) se comporta, para recubrimientos bajos de arsénico, de manera muy similar a lo descrito anteriormente. Pequeñas cantidades de arsénico sobre la superficie del electrodo reducen de forma importante

la cantidad máxima de intermedio venenoso que se puede acumular sobre la superficie. Para un recubrimiento de arsénico de 0,02 (fig. VI.5A), Q_{iv} es de tan sólo $40 \mu C \text{ cm}^{-2}$. La disminución de la carga de oxidación es menor que la encontrada para el sistema Bi-Pt(111) para el mismo recubrimiento de adátomo. En este sentido es importante señalar que los adátomos de arsénico muestran también una menor actividad catalítica

para la oxidación directa del ácido fórmico [24]. La disminución de la carga de oxidación del intermedio venenoso se explica, como antes, por un efecto electrónico de los adátomos de arsénico sobre la superficie del electrodo, que actúa sobre la etapa de disociación del ácido fórmico para dar la molécula de CO. Para electrodos modificados por arsénico, la presencia del adátomo hace que la adsorción de CO sea menos favorable [23], lo que probablemente incrementa el efecto inhibitor del adátomo. Sin embargo, el comportamiento similar de los electrodos modificados por arsénico y bismuto hace pensar que el mecanismo de inhibición sea prácticamente el mismo.

A diferencia de lo que ocurría para los adátomos de bismuto, la inhibición de la formación del intermedio venenoso no es completa. Para recubrimientos de arsénico superiores a 0,05, Q_{iv} permanece constante con un valor aproximado de $15 \mu\text{C cm}^{-2}$ (figs. VI.5B y 6). Este hecho puede asociarse a un efecto similar al encontrado para la oxidación directa del ácido fórmico sobre el mismo sistema [24]. Se sabe que la fracción de la superficie parcialmente recubierta por arsénico también participa en la oxidación directa del ácido fórmico [24].

La evolución de S_b para los recubrimientos máximos de intermedio venenoso con el recubrimiento de arsénico (fig. VI.7) proporciona una mayor información sobre este fenómeno. Inicialmente, S_b disminuye al aumentar el recubrimiento de arsénico, de acuerdo con la disminución de la cantidad de intermedio venenoso encontrado sobre la superficie. Sin embargo, para los valores de recubrimiento de arsénico donde se obtiene la carga de oxidación del intermedio venenoso de $15 \mu\text{C cm}^{-2}$, S_b aumenta con el recubrimiento del adátomo, como resultado de la disminución de los sitios de adsorción libres al aumentar el recubrimiento de arsénico. Si las zonas del electrodo parcialmente recubiertas por arsénico participan en la oxidación directa [24], pueden, de la misma forma, contribuir a la formación del intermedio venenoso. Parece lógico pensar que las moléculas de CO formadas en los dominios del electrodo parcialmente recubiertos por arsénico, al no poderse adsorber sobre el arsénico, puedan difundir hacia sitios de adsorción libres de platino. En cualquier caso, la formación residual de CO es significativamente poco importante.

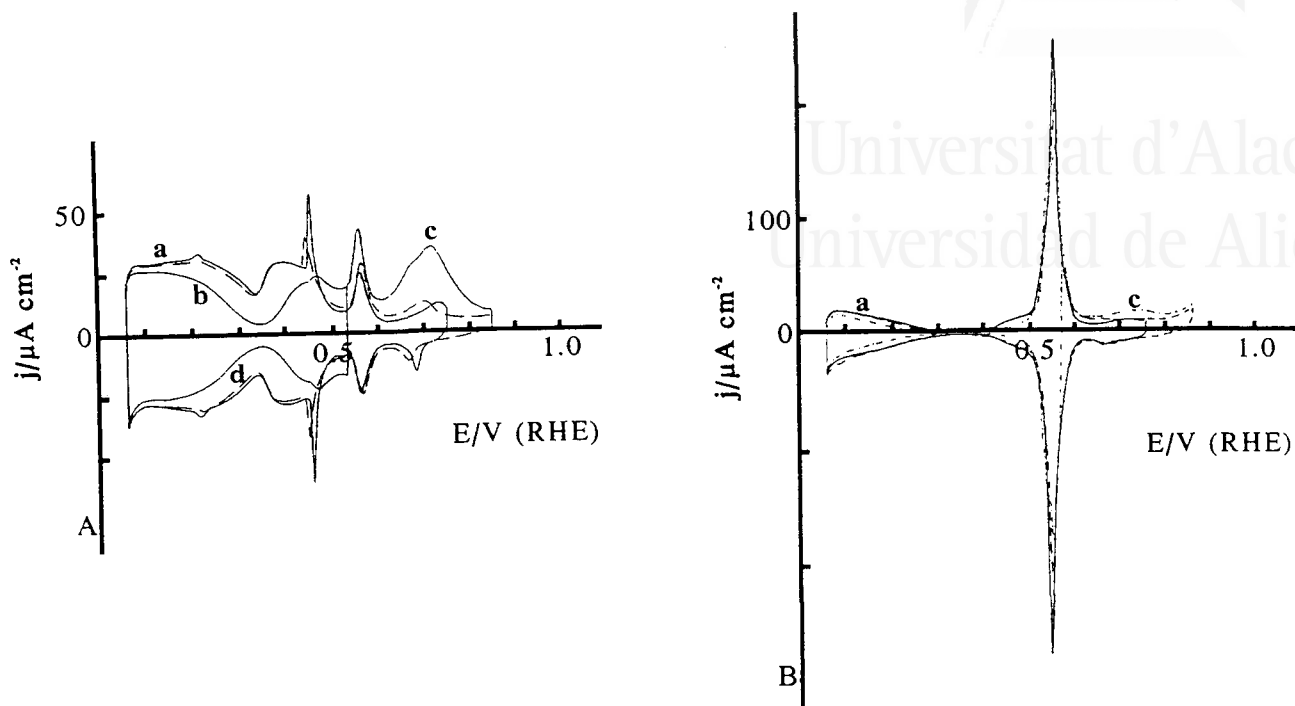


Figura VI.5. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con **A)** $\Theta_{\text{As}} = 0,02$ y **B)** $\Theta_{\text{As}} = 0,23$. a, b, c y d como en figura VI.1

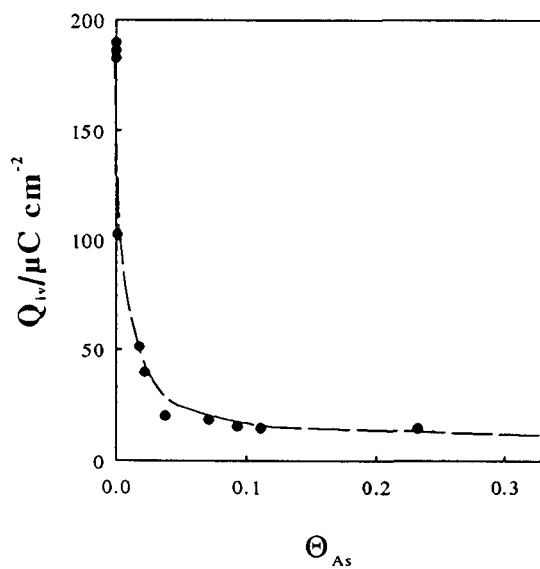


Figura VI.6. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{As} sobre un electrodo de Pt(111).

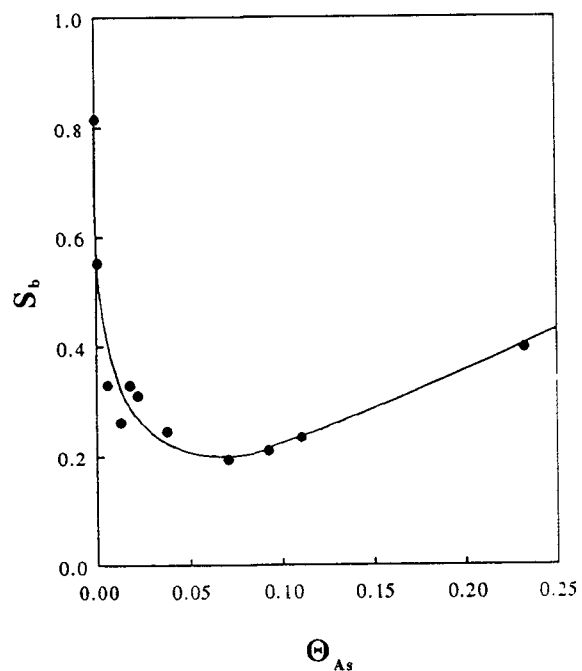


Figura VI.7. Variación de S_b para el ácido fórmico con Θ_{As} sobre un electrodo de Pt(111).

Contrariamente a lo obtenido para la adsorción directa de CO [23], no se observan desorciones significativas de arsénico inducidas por la formación-adsorción de CO en la superficie. Cuando se realizó el estudio de la adsorción directa de CO, se detectaron desorciones importantes de arsénico para recubrimientos de CO que saturaban totalmente la superficie del electrodo. Para recubrimientos de CO inferiores al de saturación, la desorción era reducida y cada vez menos importante cuanto menor era el recubrimiento de CO en relación con el de saturación. Para la formación del intermedio venenoso, los recubrimientos de CO son bajos en relación con el de saturación de la superficie y por tanto, no son de esperar desorciones significativas de adátomos, ya que el adátomo y el CO sólo compiten por los mismos sitios de adsorción cuando el recubrimiento de CO es cercano al de saturación.

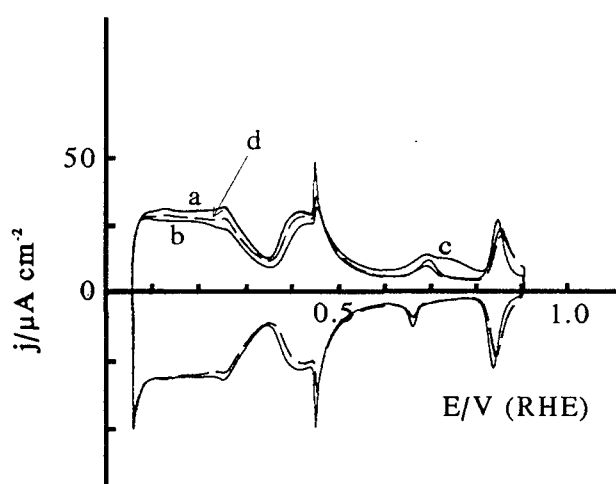


Figura VI.8. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Te}}=0,02$. a, b, c y d como en figura VI.1.

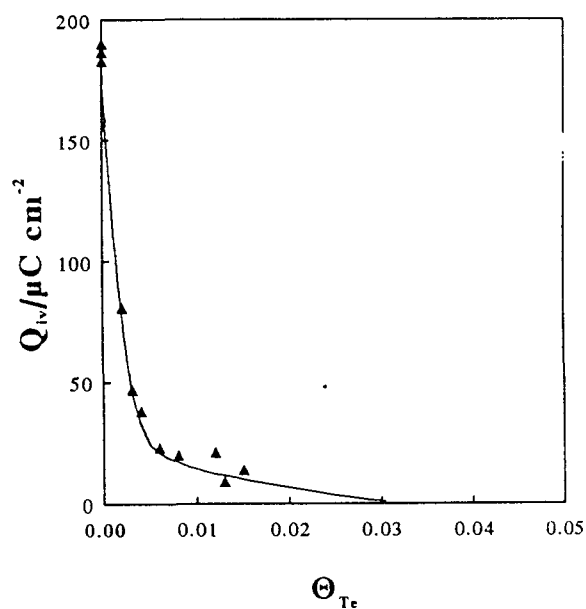


Figura VI.9. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Te} sobre un electrodo de Pt(111).

También se puede observar que la presencia de CO sobre la superficie no modifica el potencial del pico de oxidación superficial del arsénico, por lo que no existen interacciones laterales entre el adátomo y la molécula de CO. Como en el caso

del bismuto se puede afirmar que las moléculas de CO no están próximas a los adátomos de arsénico.

La oxidación directa del ácido fórmico sobre superficies de Pt(111) modificadas por telurio muestra una velocidad de envenenamiento muy lenta [25], lo que hace suponer un comportamiento para estas superficies similar al descrito anteriormente. En efecto, como muestra la figura VI.8, para un recubrimiento de telurio de 0,015 la carga de oxidación del intermedio venenoso es de sólo $20 \mu\text{C cm}^{-2}$, una décima parte del valor obtenido para electrodos de Pt(111) sin modificar. Para recubrimientos de telurio superiores a 0,05, no se observa formación del intermedio venenoso.

Si se representa la evolución de Q_{iv} frente al recubrimiento de telurio (fig. VI.9) se obtiene una gráfica muy similar a la obtenida para el bismuto. Dada la similitud entre los dos sistemas, tanto para la adsorción del CO como para la formación del intermedio venenoso, todas las conclusiones extraídas para el sistema Bi-Pt(111) son válidas en este caso.

También se han estudiado otros dos modificadores superficiales para el electrodo de Pt(111): el plomo y el estaño. A diferencia de los restantes adátomos estudiados, la caracterización electroquímica de ambos adátomos es complicada. El plomo presenta en medio sulfúrico un doble pico rédox a 0,50 y 0,57 V que supone la oxidación del plomo metal a Pb(II) [26]. Debido a la solubilidad del Pb^{2+} en medios ácidos, la oxidación del adátomo comporta su disolución parcial. Como el potencial límite de estabilidad del adátomo es inferior al requerido para la oxidación del CO, la formación y posterior oxidación del intermedio venenoso supondrá un desorción importante del adátomo. Además, los picos de oxidación superficial del adátomo se solapan con los estados inusuales del platino en este medio [26], con lo que la estimación de la carga de oxidación del plomo se hace difícil. Para hacer una estimación del recubrimiento, se utilizó la carga de los estados usuales del platino. Se sabe los estados de adsorción del platino están totalmente bloqueados para un recubrimiento de adátomo de 0,33 con adátomos como el bismuto [6], arsénico [27], selenio [28] y azufre [29,30]. Suponiendo que lo mismo es cierto para el plomo sobre el Pt(111) (como puede deducirse

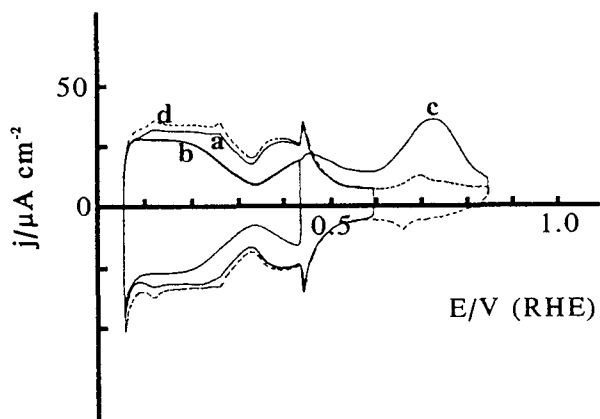


Figura VI.10. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Pb}} \approx 0,02$. a, b, c y d como en figura VI.1

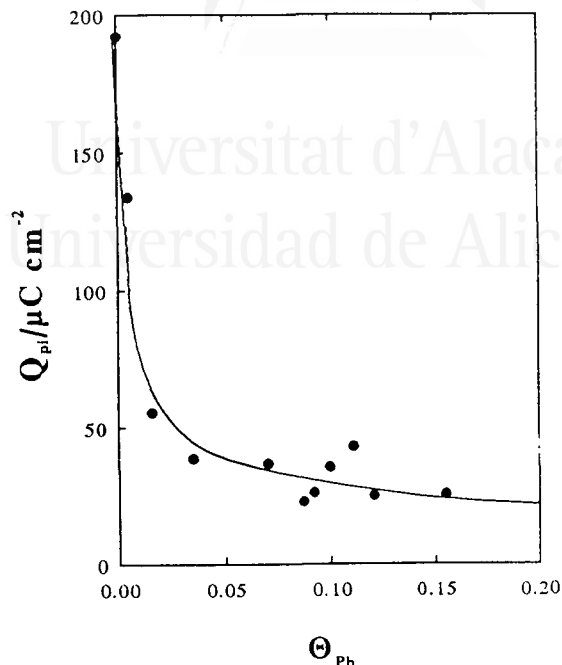


Figura VI.11. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Pb} sobre un electrodo de Pt(111).

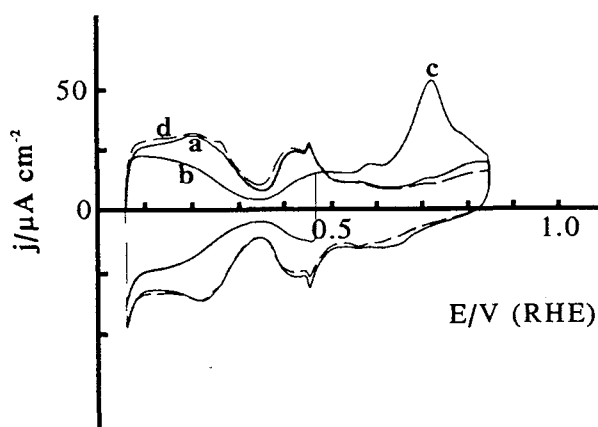


Figura VI.12. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Sn}} \approx 0,04$. a, b, c y d como en figura VI.1

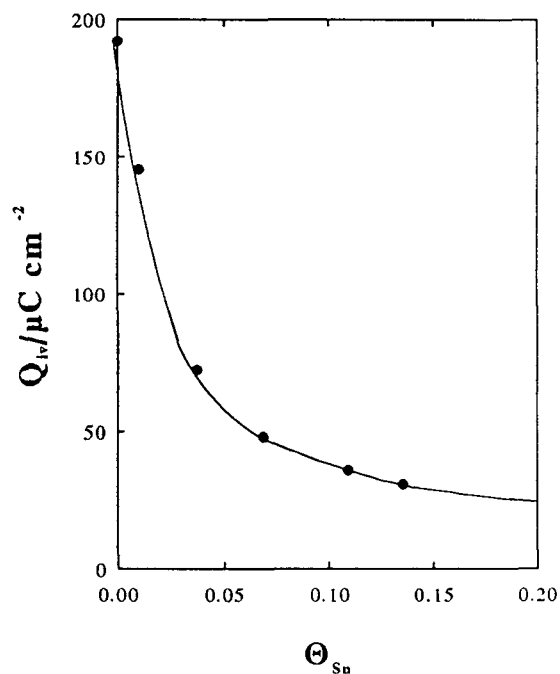


Figura VI.13. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Sn} sobre un electrodo de Pt(111).

del comportamiento de este adátomo adsorbido en experiencias realizadas en medio alcalino [31]), se puede establecer una relación inversamente proporcional entre la carga de los estados usuales del platino y el recubrimiento del adátomo del tipo:

$$\theta_{ad} \approx \frac{1}{3} \left(1 - \frac{Q_{Pt}^u}{161} \right) \quad (\text{VI.3})$$

donde Q_{Pt}^u es la carga de los estados usuales del electrodo modificado y $161 \mu\text{C cm}^{-2}$ es la carga de los estados usuales de en electrodo de Pt(111) sin modificar.

El estaño presenta un comportamiento similar al anterior, con la salvedad de que no existe un proceso rédox superficial bien marcado, sino que este se extiende desde 0,45 a 0,90 V, solapando con los estados inusuales. Para poder estimar el recubrimiento hay que utilizar, como en el caso anterior, la ecuación VI.3. La oxidación total del intermedio venenoso formado también supone la desorción parcial del estaño.

El comportamiento de ambos adátomos con respecto a la formación del intermedio venenoso a partir del ácido fórmico es similar a lo encontrado para el caso del arsénico (figs. VI.10-15). Recubrimientos bajos del adátomo son capaces de hacer que la cantidad de veneno disminuya de forma apreciable, pero a partir de un recubrimiento dado, Q_{iv} permanece constante. Por tanto, de un modo general se puede proponer también la existencia de un efecto electrónico inducido por estos adátomos.

VI.4. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS EN LOS QUE SE ENCUENTRA UN EFECTO DE TERCER CUERPO: SISTEMAS Se-Pt(111) Y S-Pt(111).

En las curvas de oxidación directa del ácido fórmico sobre superficies de Pt(111) modificadas por selenio se observa que las corrientes de oxidación en el barrido positivo y en el negativo son prácticamente idénticas [32]. Esto implica que existe una cinética de envenenamiento lenta o bien una inhibición de la formación del intermedio

venenoso. Para poder distinguir si se trata de un efecto cinético, (el veneno se sigue formando pero a una velocidad más lenta) o de una inhibición, se procedió a realizar los experimentos de formación del intermedio venenoso.

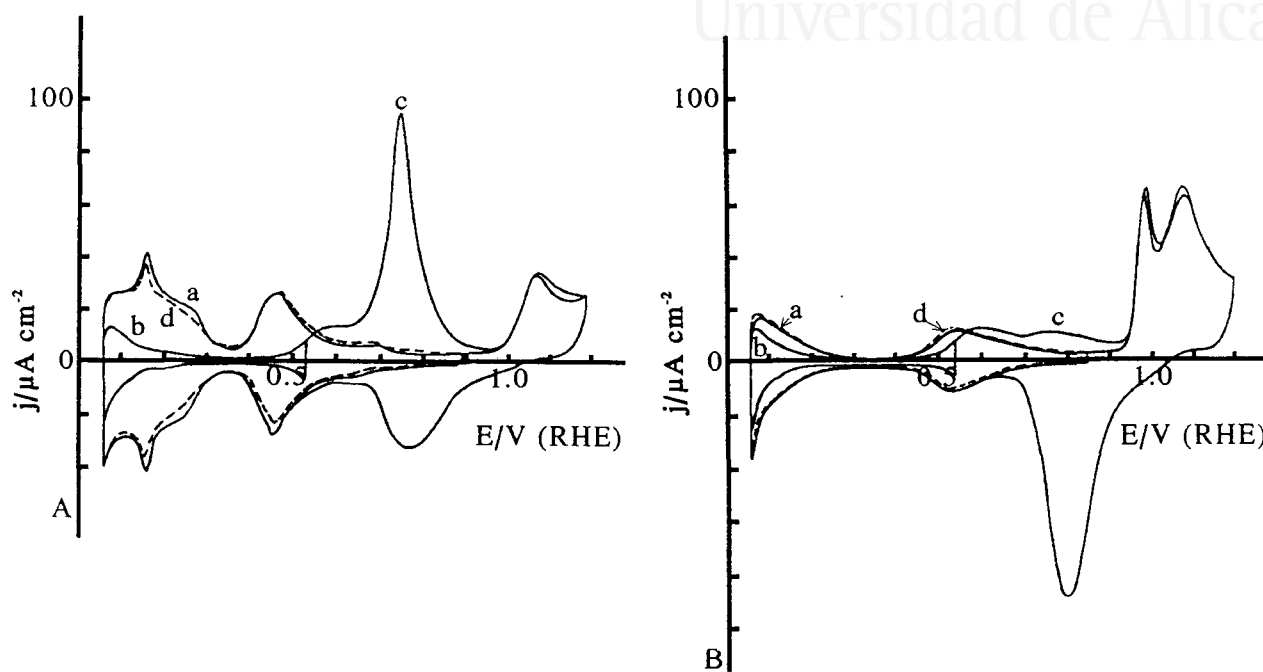


Figura VI.14. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con **A)** $\Theta_{\text{se}}=0,08$ y **B)** $\Theta_{\text{se}}=0,23$. a, b, c y d como en figura VI.1.

Contrariamente a lo que ocurría en el apartado anterior, pequeñas cantidades de selenio no tienen una influencia importante en la formación del intermedio venenoso en relación con la superficie sin modificar (fig. VI.14A). Incluso a recubrimientos intermedios de selenio se puede detectar la formación del intermedio venenoso (fig. VI.14B). Por tanto, se trata de un comportamiento de inhibición totalmente distinto al encontrado por la presencia de bismuto, arsénico o telurio sobre una superficie de Pt(111).

Para poner de manifiesto este distinto comportamiento del selenio adsorbido sobre el electrodo de Pt(111), se representó la variación de la carga de oxidación del intermedio venenoso en función del recubrimiento de selenio (fig. VI.15). Se obtiene una disminución lineal de Q_{iv} con el recubrimiento de selenio. La extrapolación de la línea recta obtenida por ajuste de los datos experimentales indica que la inhibición completa

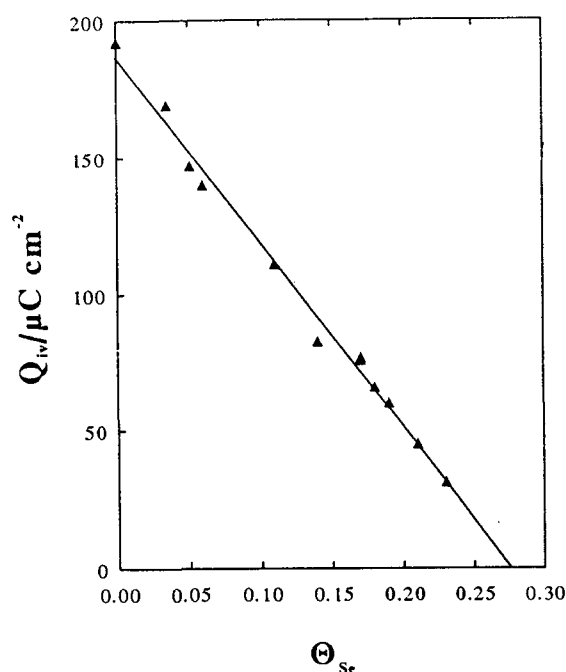


Figura VI.15. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Se} sobre un electrodo de Pt(111).

de la formación del intermedio venenoso se alcanza a un recubrimiento de selenio de 0,28. Este hecho se comprobó directamente: no se pudo detectar formación del intermedio venenoso para $\Theta_{Se} > 0,28$. Para recubrimientos entre 0,23 y 0,28 se detecta la formación del intermedio venenoso, pero el pequeño valor de la carga de oxidación hace que los errores en su determinación sean importantes y por tanto no se han representado en la figura VI.15.

El comportamiento de la inhibición descrito para el presente sistema corresponde con lo que sería de esperar para una inhibición por efecto tercer cuerpo.

Para un recubrimiento de selenio de 0,28 la formación del veneno se detiene, bien porque la superficie no sea capaz de adsorber CO, bien porque la superficie no sea capaz de dar la adsorción disociativa del ácido fórmico. Para descartar la primera posibilidad se pueden comparar los resultados obtenidos para la adsorción directa de CO con los de formación del intermedio venenoso (capítulo X, fig. X.14). Como se puede observar, la adsorción directa de CO está totalmente inhibida para recubrimientos de selenio superiores a 0,33, porque para esta superficie no quedan sitios de platino libres, pero mientras hay sitios de platino sin bloquear por el adátomo la adsorción de CO es factible. Además, los valores de recubrimiento de CO obtenidos por adsorción directa son siempre mayores a los obtenidos por adsorción disociativa del ácido fórmico. Por tanto, se puede concluir que la inhibición encontrada para $\Theta_{Se} = 0,28$ es debida a la inhibición de la formación del intermedio venenoso y no a la inhibición de la adsorción de CO.

La oxidación del intermedio venenoso se comporta de igual manera que la oxidación del CO adsorbido directamente para recubrimientos inferiores al de satura-

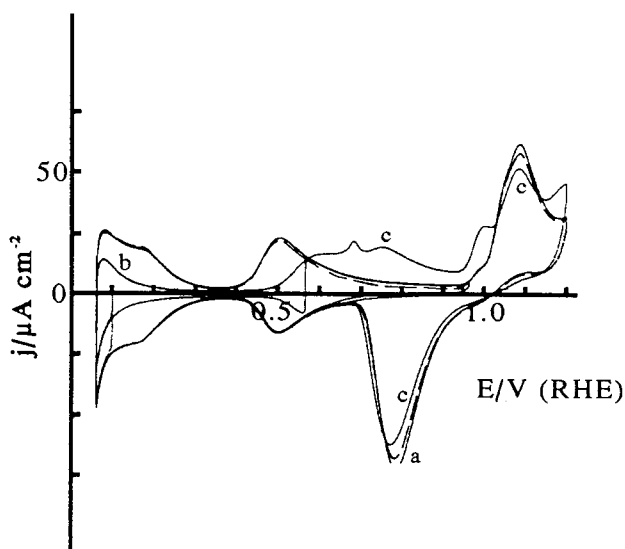


Figura VI.16. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{se}}=0,17$. a, b, c y d como en figura VI.1

partir de ácido fórmico tiene unos requerimientos estéricos mayores que la simple molécula de CO para adsorberse. Este es el motivo de que la inhibición de la formación del intermedio venenoso se dé para valores de recubrimiento en los que todavía quedan sitios libres de platino ($\Theta_{\text{se}}=0,28$). Para este recubrimiento, la disposición de los adátomos de selenio sobre la superficie debe ser tal que el número de sitios libres y adyacentes sobre la superficie sea menor que el requerido para la adsorción disociativa del ácido fórmico. Probablemente, sobre esta superficie los sitios libres de platino estén totalmente aislados unos de otros.

La estructura de las adcapas de selenio está bien caracterizada para sistemas de alto vacío. Se han encontrado que la adcapa puede presentar tres tipos diferentes de estructuras: $p(2 \times 2)$, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ y (4×4) que se obtienen para unos valores de recubrimiento de 0,25, 0,33 y 0,50, respectivamente [33]. El recubrimiento estable más alto que se puede obtener en sistemas electroquímicos es 0,33, en el que cada adátomo de selenio bloquea tres átomos de platino [28] y cuya estructura debe ser $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Se pueden alcanzar recubrimientos superiores de selenio hasta un valor de 0,50 [28,32],

ción. Así, para recubrimientos intermedios de selenio también se observa la aparición del pico a 0.68 V en la onda de oxidación del CO (fig. VI.16), de la misma forma que ocurre para recubrimientos parciales de CO adsorbido directamente (véase apartado X.1).

La cantidad de CO registrada en los experimentos de adsorción directa es siempre mayor que la cantidad máxima de intermedio venenoso que se puede acumular en la superficie. Como ya se ha discutido en el caso del electrodo de Pt(111) sin modificar, la formación de una molécula de CO a

lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en alto vacío. Sin embargo, recubrimientos superiores a 0,33 no son estables en condiciones electroquímicas sobre la superficie del electrodo.

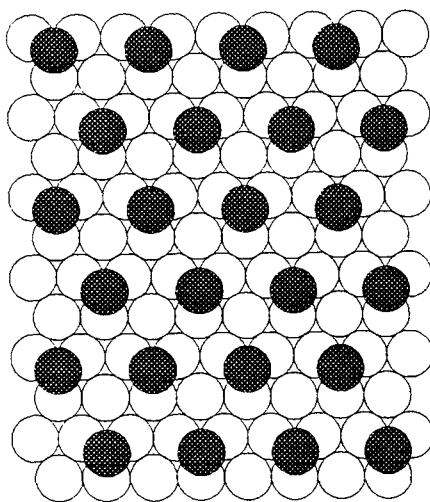


Figura VI.17. Esquema de bolas duras de la estructura p(2x2) sobre una superficie de Pt(111).

La presencia de la estructura p(2x2) se puede inferir como consecuencia de la inhibición de la formación del intermedio venenoso para un recubrimiento de selenio de 0,28. En la figura VI.17 se muestra la estructura p(2x2) sobre un plano (111). Como se puede observar, los sitios de platino que no están bloqueados por la presencia de un adátomo de selenio están aislados unos de otros. Sobre este tipo de estructura superficial el ácido fórmico no puede dar la adsorción disociativa, ya que requiere más de dos sitios libres de platino. La presencia de una

estructura p(2x2) está de acuerdo con los resultados experimentales, que indican que la inhibición total se alcanza para $\Theta_{\text{se}}=0,28$. Este recubrimiento es un valor medio sobre toda la superficie, es decir, algunas regiones de la superficie tendrán un recubrimiento algo superior a éste (hasta $\Theta_{\text{se}}=0,33$) y otras algo inferior. Para $\Theta_{\text{se}}=0,28$, el recubrimiento local más bajo debe de ser 0,25, y por tanto la formación del intermedio venenoso está totalmente inhibida.

Se puede obtener una mayor información a cerca de la estructura superficial del selenio y su interacción con la formación del intermedio venenoso estudiando la evolución de S_b con el recubrimiento del adátomo (fig. VI.18). Los valores de S_b permanecen constantes para recubrimientos de selenio inferiores a 0,11, lo que indica que el selenio se está depositando en sitios totalmente al azar sobre el electrodo de Pt(111). Si el selenio no se encontrara al azar sobre la superficie, es decir, parte de la

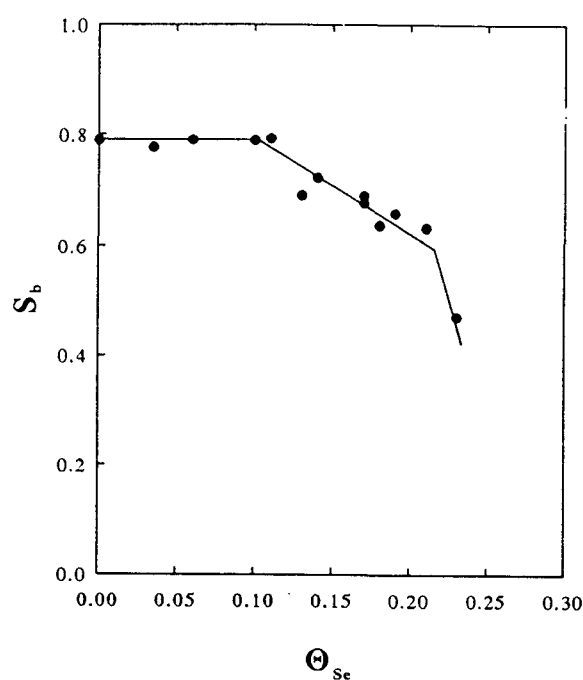


Figura VI.18. Variación de S_b para el ácido fórmico con Θ_{se} sobre un electrodo de Pt(111).

sugiere que la estructura $p(2 \times 2)$ se está empezando a formar en pequeñas zonas del electrodo, pero en que la mayoría del electrodo no tiene una estructura ordenada. Para $\Theta_{se} < 0,20$, la disminución de S_b es abrupta, lo que está de acuerdo con una formación mayoritaria de la estructura $p(2 \times 2)$. Como es lógico, para $\Theta_{se} = 0,28$, el valor de S_b es cero, punto en el que se concluye la formación de dicha estructura, momento en el que existen ya algunas zonas con otras estructuras con mayor recubrimiento.

Los electrodos de Pt(111) modificados por azufre también presentan un comportamiento similar al encontrado con el selenio. Para poder calcular el recubrimiento de adátomo no se puede utilizar el proceso redox del azufre, ya que este aparece a potenciales elevados y comporta la pérdida del orden de la superficie de Pt(111) [34]. Sin embargo, como el recubrimiento máximo que se puede alcanzar es de 0,33 [29], la carga de los estados de adsorción del platino se puede utilizar en el cálculo del recubrimiento del adátomo, de la misma forma que se calcula la del selenio [32]. Como muestran las figuras VI.19 y VI.20, el comportamiento de estas superficies es esencialmente el mismo que el encontrado para las superficies modificadas por selenio. La inhibición se puede explicar por un mecanismo tercer cuerpo. Para un recubrimiento

adcapa tuviera ya una estructura de $p(2 \times 2)$, empezarían a aparecer sitios de adsorción aislados sobre la superficie del electrodo. Estos sitios aislados no pueden contribuir a la formación del intermedio venenoso; se podría esperar que el valor de S_b disminuyera, ya que el número de sitios libres de platino capaz de dar la formación del intermedio venenoso es inferior al número total de sitios libres

A partir de $\Theta_{se} = 0,11$, se observa una ligera disminución del valor de S_b hasta un recubrimiento de 0,20, lo que

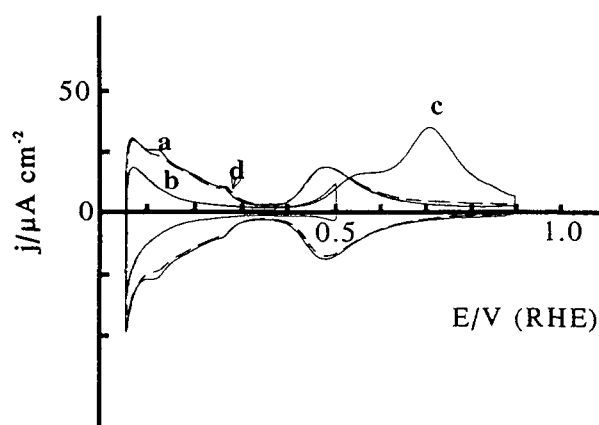


Figura VI.19. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con $\Theta_s = 0,14$. a, b, c y d como en figura VI.1.

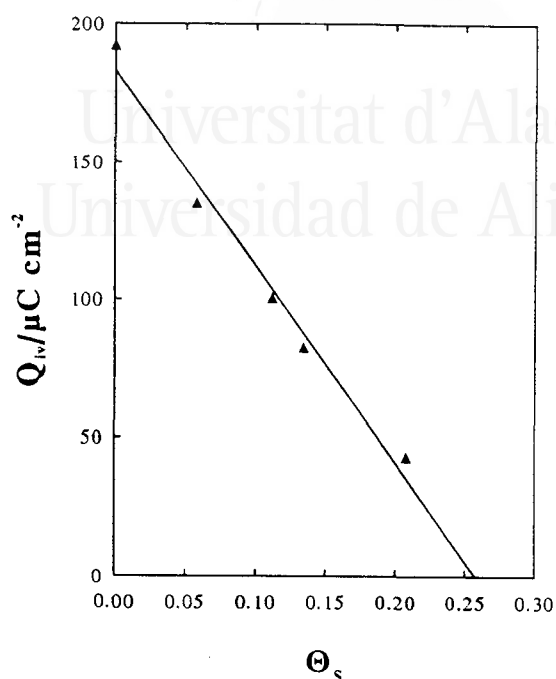


Figura VI.20. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico para el ácido fórmico con Θ_s sobre un electrodo de Pt(111).

de azufre de 0,26 la formación de veneno a partir de ácido fórmico está totalmente inhibida, lo que es congruente con la formación de una estructura tipo $p(2 \times 2)$, también detectada para el caso de azufre [33].

VI.5. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE METANOL SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS EN LOS QUE SE ENCUENTRA UN EFECTO DE TERCER CUERPO: SISTEMA Bi-Pt(111).

Para este sistema se tiene ya la referencia de lo que ocurre con la formación del intermedio venenoso a partir del ácido fórmico: la reacción se inhibía totalmente para recubrimientos bajos del adátomo. Sin embargo, en este caso se encuentra que el comportamiento es totalmente opuesto al descrito con anterioridad para el ácido fórmico. La figura VI.21 muestra los resultados de la formación del intermedio venenoso a partir de metanol para dos recubrimientos distintos de bismuto. Para recubrimientos bajos y medios de bismuto la formación del intermedio venenoso tiene lugar significati-

vamente sobre la superficie del electrodo y proporciona valores de Q_{iv} relativamente importantes.

La figura VI.22 muestra claramente el comportamiento distinto de las superficies de Pt(111) para la formación del intermedio venenoso a partir de ácido fórmico o metanol. Para el metanol, Q_{iv} disminuye linealmente con el recubrimiento de bismuto, de manera similar a lo observado para la formación del intermedio venenoso a partir del ácido fórmico para superficies Se-Pt(111). Si se ajusta por regresión lineal una recta a los datos obtenidos experimentalmente, se obtiene que la formación del intermedio venenoso está totalmente inhibida para un recubrimiento de bismuto de 0,23. Experimentalmente se comprobó que para recubrimientos superiores a 0,23 la formación de CO no tenía lugar.

La inhibición lineal encontrada para la formación del intermedio venenoso implica que:

- 1) El efecto electrónico que inhibe la formación de CO a partir de ácido fórmico no afecta la formación del intermedio venenoso a partir de metanol. Por tanto, la reacción de formación del intermedio venenoso a partir de metanol tiene una interacción totalmente distinta con la superficie del electrodo, lo que hace que las modificaciones de la energía de la superficie supongan en cada caso un mecanismo de inhibición distinto.
- 2) La inhibición de la formación del intermedio venenoso tiene lugar a través de un efecto tercer cuerpo.

El distinto comportamiento catalítico de las superficies de Pt(111) modificadas por bismuto también se demuestra en la comparación de la oxidación directa del ácido fórmico y del metanol. Así, mientras estas superficies catalizan la oxidación del ácido fórmico [17], para la oxidación del metanol no se encuentra un efecto catalítico [35].

Dadas las similitudes entre la formación del intermedio venenoso a partir de ácido fórmico para las superficies Se-Pt(111) y el caso que nos ocupa se puede hacer el mismo

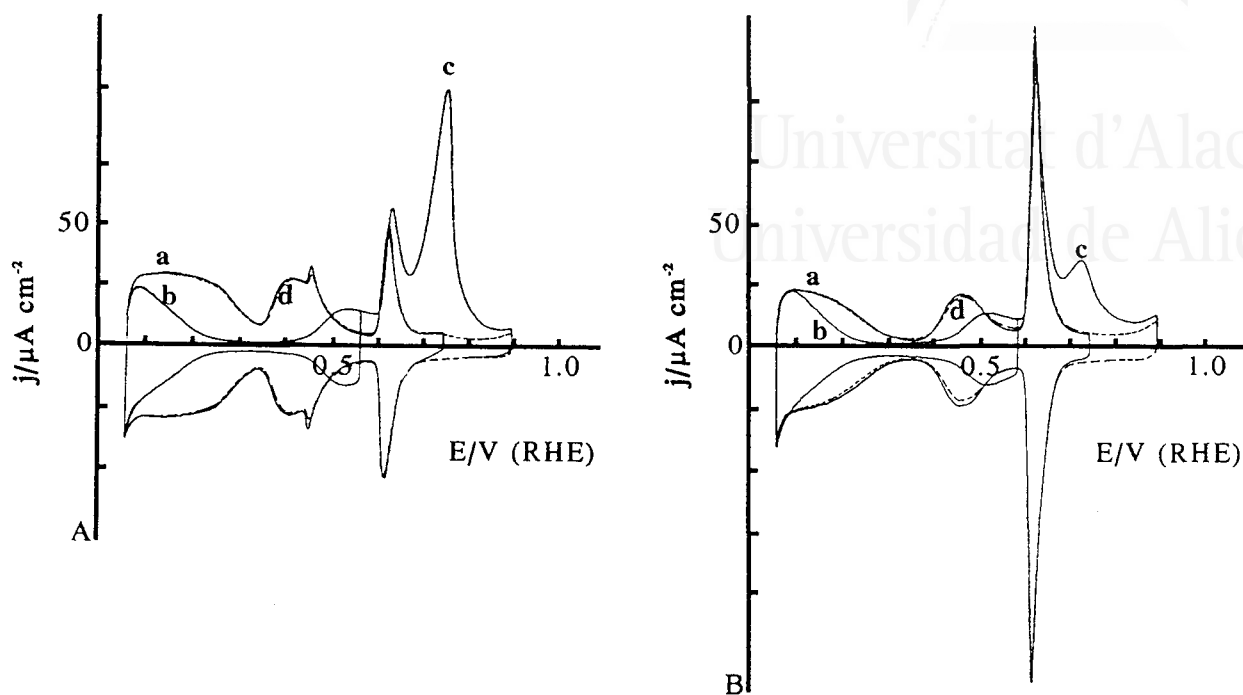


Figura VI.21. Experiencia de adsorción disociativa de metanol en H_2SO_4 0,5 M sobre un electrodo de Pt(111) con A) $\Theta_{Bi} = 0,07$ y B) $\Theta_{Bi} = 0,18$. a, b, c y d como en figura VI.1

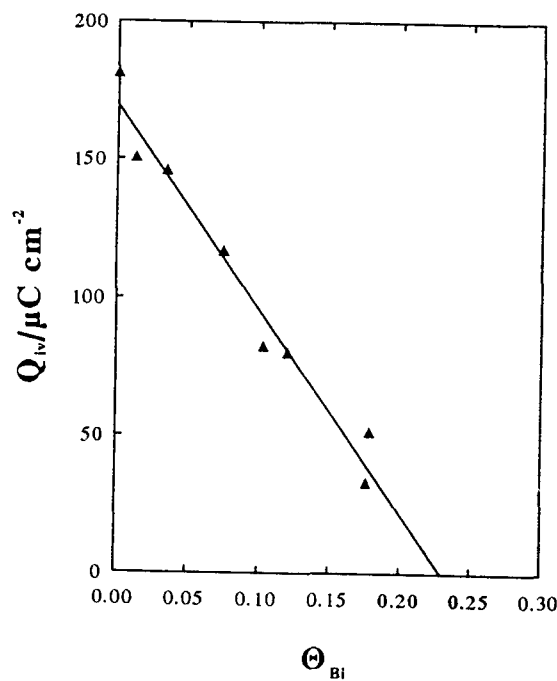


Figura VI.22. Variación de Q_{iv} para el metanol con Θ_{Bi} sobre un electrodo de Pt(111).

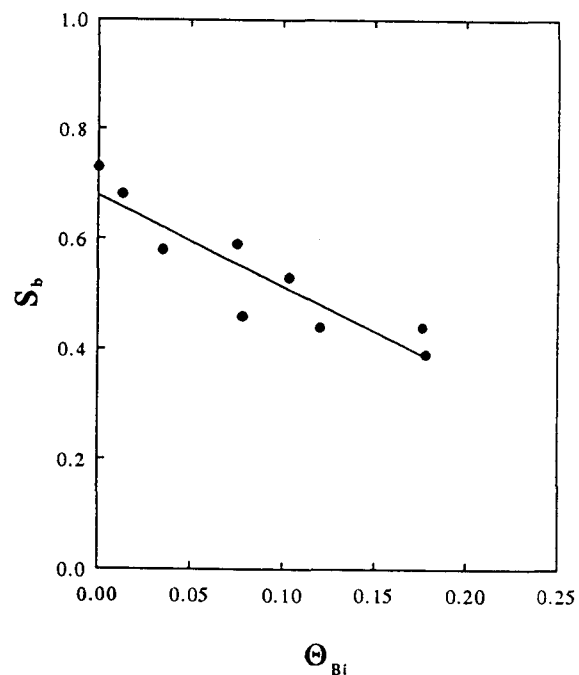


Figura VI.23. Variación de S_b para el metanol con Θ_{Bi} sobre un electrodo de Pt(111).

estudio de la influencia de la estructura en la formación del intermedio venenoso. En alto vacío, se encuentran varias estructuras superficiales del bismuto sobre una superficie de Pt(111) dependiendo del recubrimiento de bismuto [19]. Para $\Theta_{\text{Bi}}=0,33$, el máximo recubrimiento estable que se puede obtener en sistemas electroquímicos [6], la estructura obtenida es $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ [19], en la que cada adátomo de bismuto bloquea tres átomos de platino, lo que está de acuerdo con los resultados electroquímicos para ese recubrimiento.

Para un recubrimiento de bismuto de 0,25 la estructura propuesta es $p(2\times 2)$ [19], análoga a la que se encuentra para el selenio sobre el Pt(111) para el mismo valor de recubrimiento. Como la formación de intermedio venenoso a partir de metanol tiene unos requerimientos estéricos similares a los del ácido fórmico, la estructura representada en la figura VI.17 no permite la formación del intermedio venenoso.

La evolución de S_b con el recubrimiento de bismuto también es similar a la de selenio (fig. VI.23). Para recubrimientos de bismuto inferiores a 0,18 la disminución de S_b es pequeña, revelando una formación de la estructura $p(2\times 2)$ en zonas relativamente pequeñas de la superficie. A partir de ese recubrimiento, la formación de la estructura $p(2\times 2)$ es mayoritaria.

VI.6. ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(100) MODIFICADOS EN LOS QUE SE ENCUENTRA UN EFECTO DE TERCER CUERPO: SISTEMAS BI-Pt(100), Sb-Pt(100) Y Te-Pt(100).

La presencia de bismuto en pequeñas cantidades sobre el electrodo de Pt(111) hacía que la adsorción disociativa del ácido fórmico sobre la superficie fuera notablemente inhibida. Sin embargo, sobre el electrodo de Pt(100), el bismuto no tiene el mismo comportamiento inhibidor; la presencia de cantidades pequeñas de bismuto (fig. VI.24A) reduce ligeramente la cantidad de veneno formado sobre la superficie del electrodo. Este comportamiento distinto de los electrodos de Pt(111) y de Pt(100) es consecuencia no sólo de las diferentes propiedades electrocatalíticas de la superficie

para formar el intermedio venenoso [18], sino también de la distinta influencia del adátomo en dichas propiedades. La diferente simetría de ambas superficies y su diferente energía superficial tiene como resultado que el pico rédox del adátomo aparezca a un potencial 0,25 V más positivo en el caso del electrodo de Pt(100), lo que revela una distinta interacción del adátomo con la superficie del electrodo. Como la inhibición se ve condicionada por las propiedades superficiales, un mismo adátomo puede producir efectos diferentes según la estructura superficial del sustrato. Este aspecto será estudiado en detalle en el capítulo siguiente.

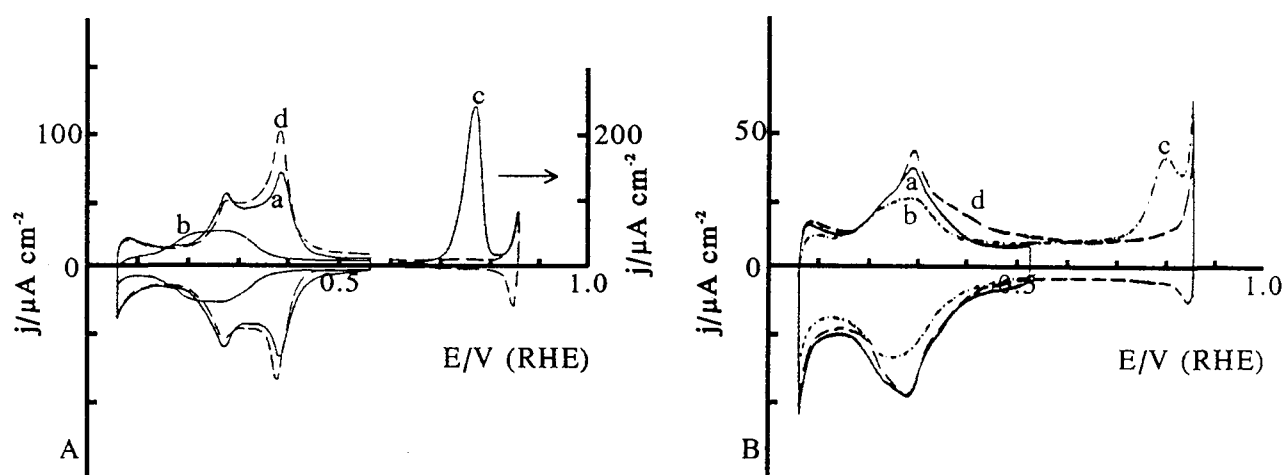


Figura VI.24. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(100) con **A)** $\Theta_{\text{Bi}}=0,13$ y **B)** $\Theta_{\text{Bi}}=0,39$. a, b, c y d como en figura VI.1.

Tras la formación del veneno, el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno tiene las mismas características que el de las superficies de Pt(100) sin modificar y el de las superficies de Bi-Pt(100) tras la adsorción directa de CO a recubrimientos inferiores al de saturación (véase apartado XIII.1). La presencia de CO en la superficie lleva a la desaparición del pico a de adsorción-desorción que aparece a 0,36 V, característico del orden a larga distancia de las superficies de Pt(100), y a un incremento de los estados de adsorción a potenciales inferiores a 0,2 V.

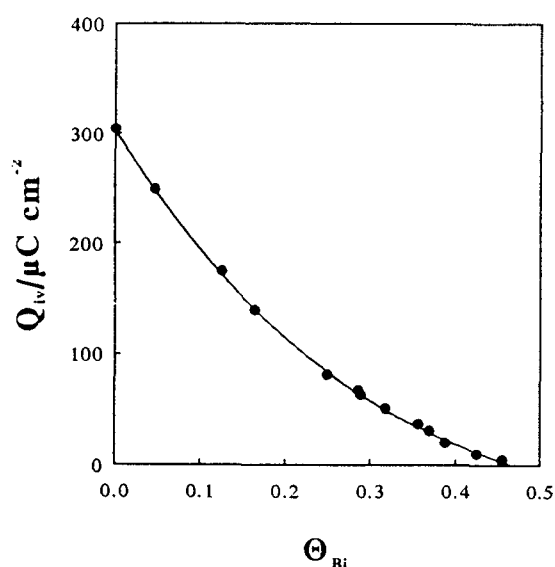


Figura VI.25. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Bi} para un electrodo de Pt(100).

Un trabajo anterior [36] había determinado que la inhibición total de la formación del intermedio venenoso tenía lugar para recubrimientos de bismuto superiores a 0,34, mientras que el máximo de corriente de oxidación se encontraba para recubrimientos superiores a éste. A pesar de que algunos experimentos hacían pensar que la formación del intermedio venenoso seguía teniendo lugar en pequeñas cantidades para $\Theta_{Bi} > 0,34$, la técnica empleada para la formación del intermedio venenoso no permitía su detección. La técnica empleada en el presente trabajo, que asegura la ausencia

de contaminación durante la experiencia, ha permitido aislar el intermedio venenoso para recubrimientos de bismuto mayores que 0,34, como se muestra en la figura VI.24B. Para estos recubrimientos, las cantidades de venenos son pequeñas, pero significativas. Esto muestra que los valores de recubrimiento deben considerarse como promedio, pudiendo ser localmente distintos.

Para determinar el mecanismo de inhibición se representó la carga de oxidación del intermedio venenoso frente al recubrimiento de bismuto (fig. VI.25). Los valores de Q_{iv} obtenidos a bajos recubrimientos de bismuto tienen un comportamiento casi lineal. Si se ajusta una línea recta a dichos puntos se obtiene por extrapolación que la inhibición completa del veneno se obtendría para un recubrimiento de bismuto de 0,35; valor que está de acuerdo con los resultados anteriores [36]. Sin embargo, los valores de Q_{iv} obtenidos para recubrimientos medios y altos se desvían de la línea recta, dando cargas de oxidación mayores.

La disminución progresiva de la cantidad máxima de veneno acumulado sobre la superficie se puede explicar por un mecanismo de tercer cuerpo. Como la adsorción directa de CO puede bloquear todos los sitios de adsorción superficiales y proporciona valores de carga de oxidación superiores a los encontrados para la oxidación del intermedio venenoso (véase capítulo XIII), la disminución de la carga de oxidación no es debida a la incapacidad de la superficie para adsorber una mayor cantidad de CO. Al ser menor el recubrimiento de CO obtenido por disociación del ácido fórmico implica que la molécula de ácido fórmico necesita más de dos sitios de adsorción para dar una molécula de CO.

Un estudio sobre la formación del intermedio venenoso sobre este mismo sistema realizado con FTIR *in situ*, encontró el mismo comportamiento de inhibición [10]. Sin embargo para $\Theta_{\text{Bi}} > 0,20$ el infrarrojo no detectó cantidades significativas de CO, debido a la menor sensibilidad de dicha técnica superficial.

Hasta ahora en todos los casos donde se había encontrado un efecto de tercer cuerpo la inhibición de la formación del intermedio venenoso seguía una disminución lineal con el recubrimiento del adátomo, en paralelo con la disminución lineal de los sitios de adsorción de la superficie. La distinta forma de la curva de inhibición encontrada para la superficies Bi-Pt(100) es producto de un mecanismo distinto de crecimiento de la adcapa.

La presencia de intermedio venenoso cuando el bismuto bloquea la casi totalidad de los sitios de adsorción sugiere que existen dominios de la superficie no bloqueados con un número suficiente de átomos de platino como para que la disociación del ácido fórmico tenga lugar. Si se estudia la evolución de S_b con respecto al recubrimiento del adátomo (fig. VI.26) se encuentra que para recubrimientos de bismuto cercanos al máximo, el intermedio venenoso es capaz de bloquear un 20% de los sitios no bloqueados por el adátomo. Teniendo en cuenta la existencia de una adcapa mixta Bi-CO, propuesta tanto por estudios de FTIR [21,23] como electroquímicos [9] (véase apartado VIII.3), se puede suponer que para esos recubrimientos la superficie está constituida por sitios de adsorción aislados (donde el CO puede adsorberse, pero no hay formación del interme-

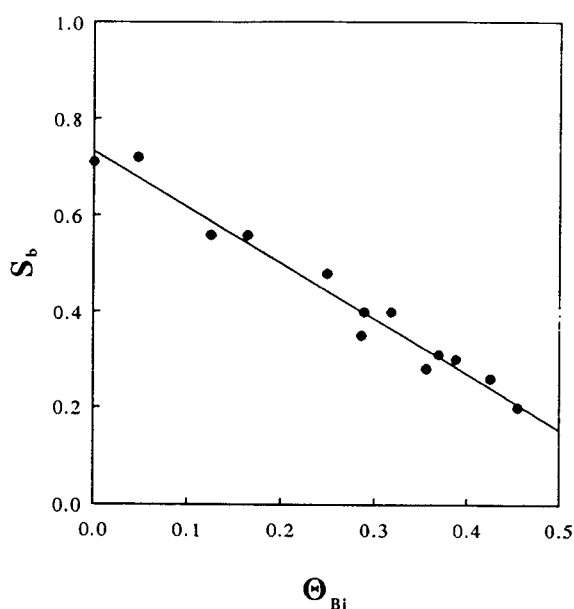


Figura VI.26. Variación de S_b para el ácido fórmico con Θ_{Bi} sobre un electrodo de Pt(100).

sugiere que la formación de la estructura de la adcapa es progresiva hasta alcanzar la estructura definitiva para el recubrimiento de bismuto de 0,50.

dio venenoso) y dominios más grandes donde se da la formación del intermedio venenoso. En estos últimos dominios, la formación y posterior adsorción de una o dos moléculas de CO lleva a la disminución del número de sitios adyacentes y libres por debajo del valor necesario para la formación del intermedio venenoso, lo que da como resultado un valor de S_b de tan sólo 0,2.

El comportamiento lineal de S_b con el recubrimiento del adátomo

Para recubrimientos de bismuto superiores a 0,20 la recuperación de las propiedades adsorptivas del electrodo tras la oxidación del intermedio venenoso, S_r , es siempre mayor que uno. Para la adsorción directa de CO también se encontró un hecho similar (apartado XIII.1), lo que implica que parte del bismuto ha sido desorbido por adsorción competitiva con el CO. Se puede estudiar la influencia de las condiciones de preparación del electrodo en la cantidad de bismuto desorbido. Un recubrimiento de bismuto dado se puede obtener a partir de uno superior por desorción del bismuto a potenciales superiores a 0,90 V. En este proceso de desorción, los adátomos más débilmente enlazados a la superficie son los primeros que se desorben. Sobre electrodos así preparados, los experimentos de adsorción disociativa dan valores de S_r de uno, lo que indica que no hay desorción competitiva por parte del CO. Sin embargo, sobre estos mismos electrodos la adsorción directa de CO desorbe parte del bismuto como resultado de un mayor recubrimiento de CO alcanzado.

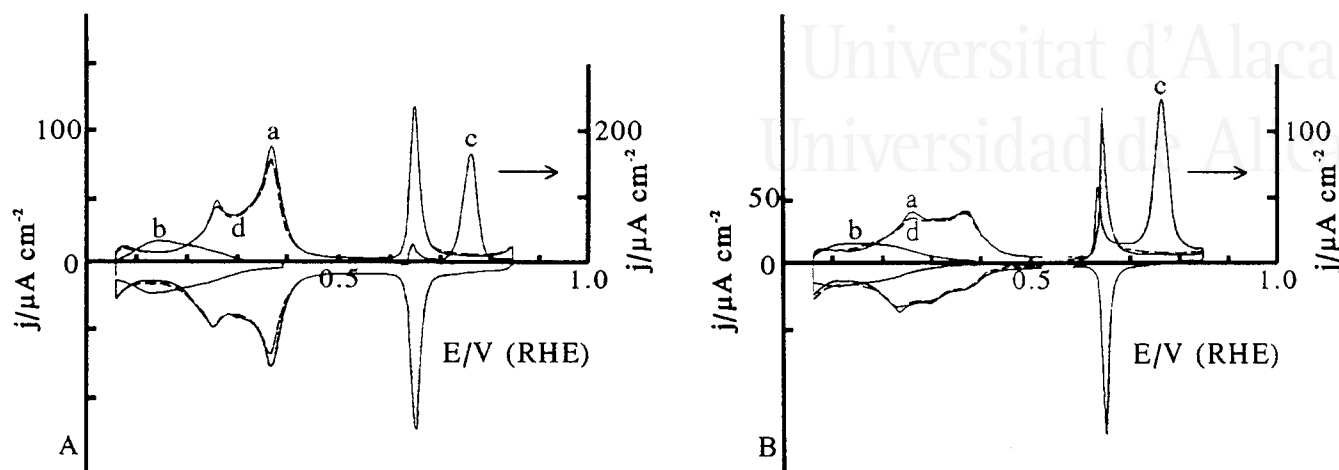


Figura VI.27. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(100) con A) $\Theta_{\text{Se}}=0,13$ y B) $\Theta_{\text{Se}}=0,20$. a, b, c y d como en figura VI.1

Las superficies Sb-Pt(100) muestran un comportamiento similar al observado para el caso anterior (fig. VI.27). La presencia de cantidades crecientes de antimonio reduce de forma progresiva la cantidad de veneno formado durante la experiencia, sin que se pueda detectar una disminución brusca debido a un efecto electrónico.

La presencia de el pico rédox del adátomo a potenciales inferiores que el de oxidación del CO va a permitir detectar las posibles interacciones laterales entre la molécula de CO y la adcapa de antimonio. Estas interacciones laterales han sido detectadas al estudiar la adsorción directa de CO sobre estas superficies, cuando los recubrimientos de CO son próximos al de saturación (véase apartado XII.1).

Como es de esperar, las interacciones son de la misma naturaleza que las encontradas para la adsorción directa de CO. Si se reduce el tiempo de contacto entre la superficie y el ácido fórmico, de tal forma que se forma un cantidad menor de intermedio venenoso que la correspondiente al máximo posible, el pico de oxidación del antimonio aparece al potencial habitual y la carga de oxidación es la misma que en el voltograma posterior. Solamente cuando el recubrimiento del intermedio venenoso es

el máximo alcanzable, el pico rédox del antimonio se desplaza hacia potenciales más negativos y su carga de oxidación aparente es menor (fig. VI.27B).

Las interacciones laterales entre el intermedio venenoso y los adátomos de antimonio proporcionan información a cerca de como se forma la capa del intermedio venenoso. En el estudio de la adsorción directa de CO se verá que las interacciones laterales son consecuencia de la proximidad entre el CO y el adátomo de antimonio (apartado XII.1). Si el recubrimiento del intermedio venenoso no es el máximo alcanzable, las moléculas de CO se forman en zonas alejadas de los adátomos. En las proximidades del recubrimiento máximo, sólo quedan libres los sitios de platino próximos a los adátomos adsorbidos, con lo que comienzan a aparecer las interacciones entre el CO y el antimonio adsorbido.

La diferencia más notable en el comportamiento de estas superficies con respecto a las de Bi-Pt(100) es que para recubrimientos de antimonio superiores a 0,35 las propiedades de la adcapa han variado (fig. VI.28). Tras la oxidación del intermedio venenoso se da una modificación tanto en el perfil de adsorción-desorción de hidrógeno como en el pico rédox del adátomo. Si antes de la formación del intermedio venenoso la relación entre las cargas de adsorción de hidrógeno y la de la oxidación del adátomo era la siguiente [27]:

$$Q_{Pt}^{Sb} + Q_{Sb} = Q_{Pt}^{\circ} \quad (VI.4)$$

tras la oxidación la suma de ambas cargas es menor a la obtenida para la superficie de Pt(100) sin modificar. Tras la oxidación, el pico de antimonio es más ancho y las corrientes de pico disminuyen con el ciclado. En ocasiones, el pico de oxidación del antimonio puede aparecer desdoblado. Este tipo de comportamiento no se ha observado para la adsorción directa de CO (véase capítulo XII), por lo que esta modificación está ligada directa o indirectamente a la presencia de ácido fórmico sobre la superficie del electrodo. El estudio de esta modificación escapa a los objetivos planteados en esta memoria, por lo que simplemente se ha presentado su existencia, sin pretender analizar completamente el fenómeno.

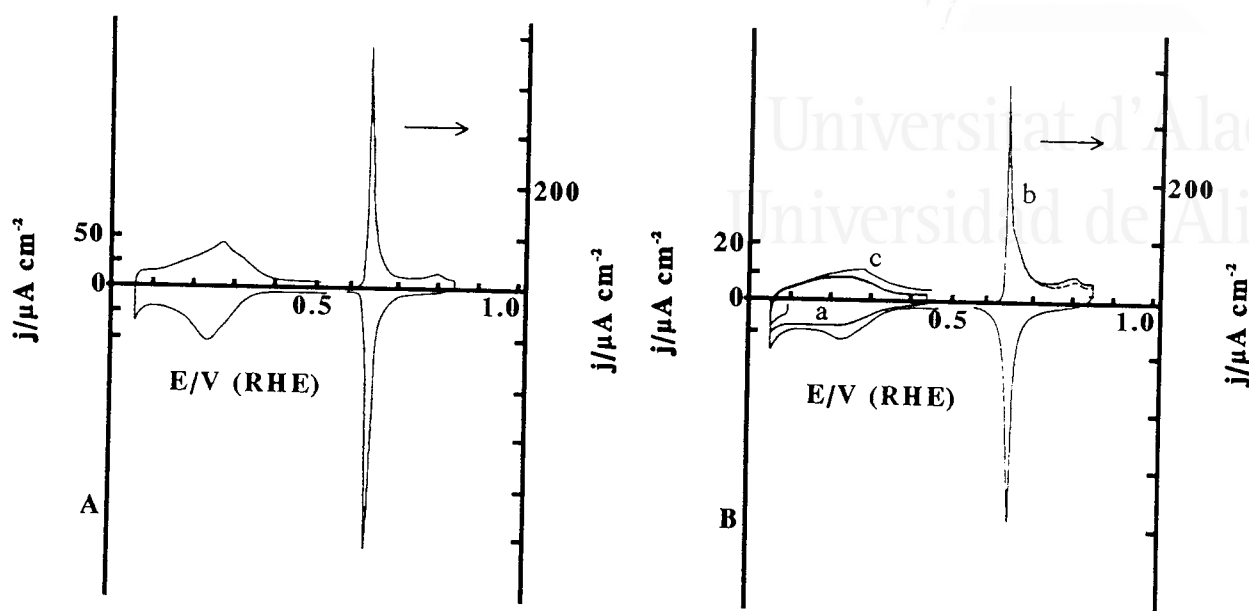


Figura VI.28. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{Sb}}=0,41$.

Este cambio de propiedades de la adcapa hace difícil hacer un cálculo preciso de la cantidad de CO formado durante la experiencia de adsorción disociativa, pero su formación parece fuera de dudas. Tras la formación del intermedio venenoso, la carga de adsorción desorción de hidrógeno es menor que la registrada tras el barrido hasta un potencial de 0,85 V. Se puede afirmar que a ese potencial se han oxidado especies que bloqueaban la adsorción de hidrógeno. Comparando el barrido de oxidación con los siguientes, se puede detectar una carga de oxidación adicional en la región de potenciales de 0,75-0,85 V, región donde el veneno se oxida normalmente. Esto sugiere la formación del intermedio venenoso.

La variación de Q_{iv} con el recubrimiento de antimonio (fig. VI. 29) muestra un comportamiento similar al de las superficies Bi-Pt(100). Si se ajusta una línea recta para los valores de Q_{iv} correspondientes a recubrimientos de antimonio bajos, se obtiene que para un recubrimiento de antimonio de 0,35 la formación del intermedio venenoso está totalmente inhibida de acuerdo a lo encontrado en trabajos precedentes [37]. Sin embargo, como lo demuestra la figura VI.28, se puede detectar la formación del

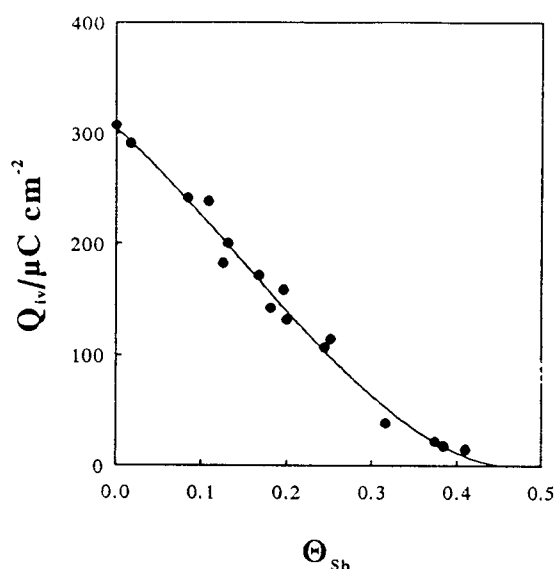


Figura VI.29. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{sb} sobre un electrodo de Pt(100).

en este trabajo, pero para recubrimientos de antimonio superiores a 0,35, los valores de recubrimiento de CO son significativamente más altos que los presentados aquí. Con toda probabilidad, la diferencia radica en que en este último estudio no se han tenido en cuenta ni la desorción progresiva del antimonio debido a la formación de CO, ni las modificaciones estructurales que tienen lugar en la adcapa. Teniendo en cuenta estos efectos, los valores de recubrimiento de CO obtenidos en [38] tendrían que ser desplazados hacia recubrimientos inferiores de antimonio para tener en cuenta el recubrimiento real en el momento de realizar las medidas. De esta forma se obtendrían unos valores similares a los de este estudio.

La variación de S_b con el recubrimiento del adátomo difiere de la encontrada en las superficies de Bi-Pt(100) (fig. VI.30). En el rango de recubrimientos de antimonio de 0 a 0,20 no hay variación del valor de S_b , y por tanto no hay formación de una estructura ordenada sobre la superficie. A partir de $\Theta_{sb}=0,20$, se empieza a formar una estructura ordenada que probablemente deja algunos sitios aislados sin bloquear. Estos sitios son capaces de adsorber hidrógeno pero no de dar la adsorción disociativa, lo que hace que disminuya el valor de S_b . A esta misma conclusión se había llegado estudiando la adsorción directa de CO. Para esta caso, se vio que para un recubrimiento de antimo-

intermedio venenoso a recubrimientos superiores a 0,35. Salvo estas particularidades, que se manifiestan sólo a recubrimientos altos del adátomo, la inhibición puede explicarse, como en el caso anterior, por un mecanismo tercer cuerpo.

En un trabajo reciente de Weaver y col. [38] se da una curva similar a la anterior obtenida por técnicas de infrarrojo *in situ*. Para valores de recubrimientos de antimonio bajos, los resultados son iguales a los obtenidos

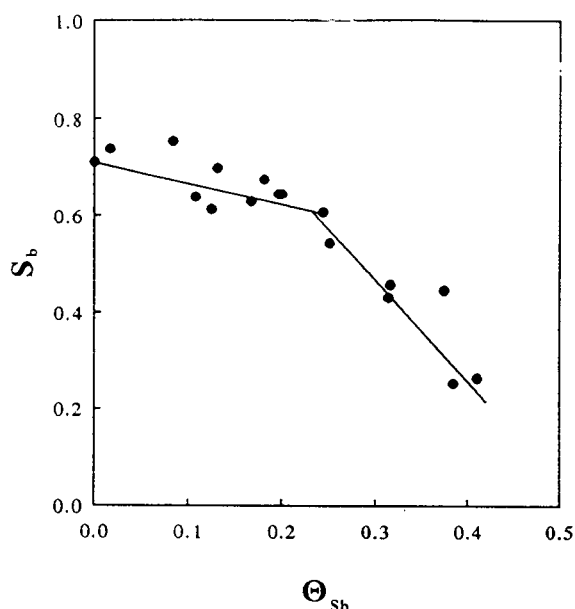


Figura VI.30. Variación de S_p para el ácido fórmico con Θ_{sb} para un electrodo de Pt(100).

máxima de oxidación se encuentra para un recubrimiento de antimonio de 0.45, lo que está de acuerdo con la casi ausencia de formación de veneno para ese recubrimiento. Por otra parte, comparando la adsorción directa de CO y formación del intermedio venenoso se llega a la conclusión de que la formación del veneno tiene lugar inicialmente en sitios alejados del antimonio. Se sabe que la presencia de la forma oxidada del antimonio sobre la superficie inhibe la catálisis de oxidación, por lo que el antimonio está directamente relacionado con la catálisis de oxidación directa del ácido fórmico. De acuerdo con todo esto se puede proponer el siguiente mecanismo de actuación del antimonio: la presencia de antimonio hace que en los sitios de adsorción próximos a él se favorezca la reacción de oxidación del ácido fórmico a través del intermedio activo e inhibiéndose la de formación del intermedio venenoso. En el resto de la superficie, la reacción de formación del intermedio venenoso está favorecida frente a la de oxidación directa, como ocurre en superficies sin modificar.

Las superficies Te-Pt(100) se comportan de forma muy similar a las de Bi-Pt(100); la adición progresiva de telurio sobre la superficie del electrodo disminuye lentamente la cantidad de veneno formado (fig. VI.31). Como en los dos casos anteriores se trata de una inhibición por efecto tercer cuerpo que actúa sobre la disociación del ácido fórmico

nio mayor que 0,20, los adátomos de antimonio comenzaban a agruparse. Esta agrupación hacía que la interacciones Sb-CO disminuyesen y el pico de oxidación superficial del antimonio se desplazase hacia potenciales más positivos y próximos a su valor habitual.

Se puede correlacionar los resultados de oxidación del ácido fórmico [37] con los obtenidos para la formación del intermedio venenoso y la adsorción directa de CO. La corriente

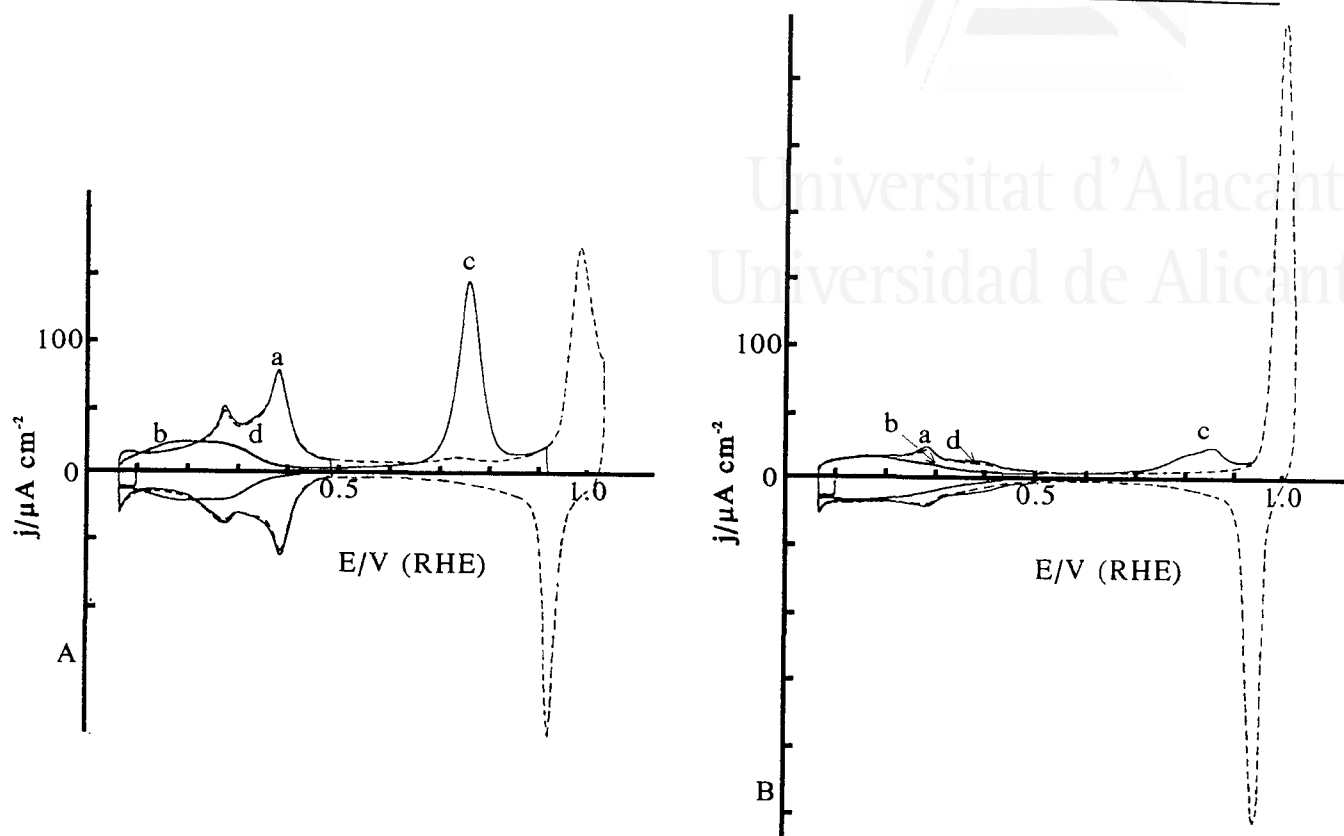


Figura VI.31. Experiencia de adsorción disociativa de ácido fórmico en H_2SO_4 0.5 M sobre un electrodo de Pt(100) con A) $\Theta_{Te}=0,07$ y B) $\Theta_{Te}=0,33$. a, b, c y d como en figura VI.1

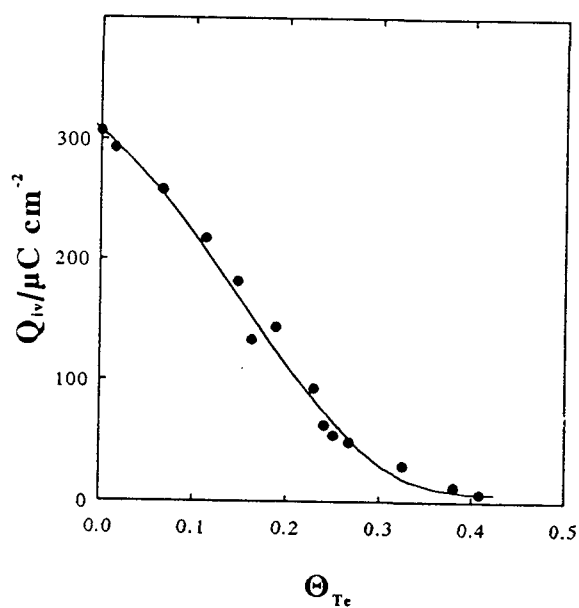


Figura VI.32. Variación de Q_{iv} para el ácido fórmico con Θ_{Te} sobre un electrodo de Pt(100).

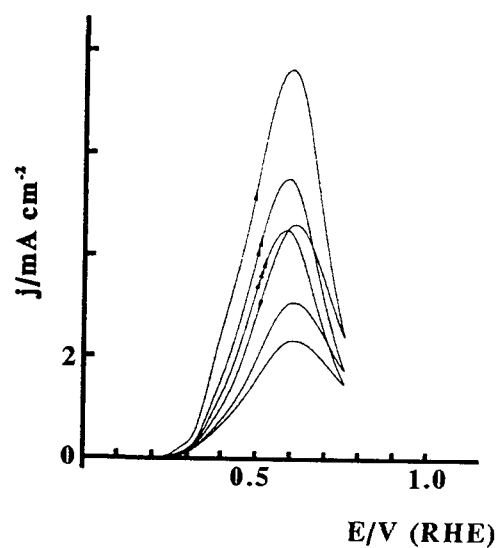


Figura VI.33. Voltograma de un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{Te}=0,38$ en H_2SO_4 0,5 M + HCOOH 0,1 M.

y no sobre la adsorción del CO (el CO puede bloquear completamente toda la superficie del electrodo).

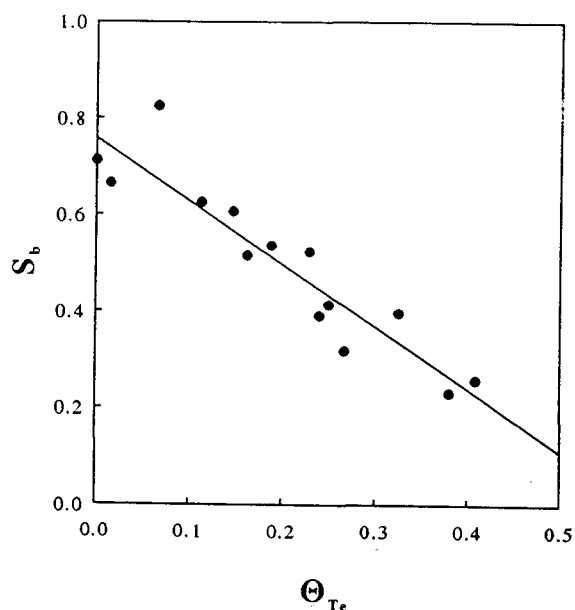


Figura VI.34. Variación de S_b para el ácido fórmico con Θ_{Te} sobre un electrodo de Pt(100).

Comparando los resultados obtenidos para la oxidación directa del ácido fórmico [39] sobre estas superficies con la curva de Q_{iv} frente a Θ_{Te} (fig. VI.32), se observa que para la máxima corriente de oxidación, que se obtiene para $\Theta_{Te}=0,38$, la formación de veneno es pequeña ($12 \mu\text{C cm}^{-2}$), pero detectable. Sin embargo, para este valor de recubrimiento, la acumulación de veneno afecta de forma significativa a la oxidación directa (fig. VI.33). Si el electrodo se cicla hasta un potencial superior de 0,75 V, la acumulación del

veneno hace que la corriente disminuya en cada barrido. No es de esperar que pequeñas cantidades de veneno afecte de forma tan importante a la corriente de oxidación directa del ácido fórmico. Se trata de una contradicción aparente, ya que esa pequeña cantidad de veneno puede bloquear una cantidad significativa de la superficie no bloqueada por el adátomo. Considerando que cada adátomo de teluro bloquea dos sitios de adsorción de platino [40], para ese recubrimiento quedan sólo un 24% de los sitios sin bloquear. Sobre esta parte de la superficie libre, la cantidad de veneno detectada es importante y puede suponer una disminución significativa del número de sitios libres que lleven a una disminución apreciable en la corriente de oxidación.

El valor de S_b para esta recubrimiento es de 0,23, lo que supone que el veneno llega a bloquear un 23% adicional de la superficie libre. Como los sitios de platino libres y aislados no contribuyen a la oxidación del ácido fórmico, esto supone que los sitios efectivos han sido reducidos en mayor cantidad por la presencia del veneno, con lo que la corriente de oxidación disminuye.

La evolución de S_b frente al recubrimiento de telurio, sigue una caída lineal, de la misma forma que para las superficies de Bi-Pt(100) (fig. VI.34). Los valores relativamente altos de S_b encontrados en la proximidades del recubrimiento máximo de telurio indican que los sitios de platino libres se hallan asociados formando un conjunto de varios de ellos, de tal forma que la formación de veneno tiene lugar. Sitios aislados de platino no darían formación del intermedio venenoso y por tanto el valor de S_b sería próximo a cero.

VI.7. CONCLUSIONES.

Se han encontrado dos mecanismos distintos en la inhibición de reacción de formación del intermedio venenoso a partir de ácido fórmico y de metanol en electrodos modificados por adátomos. Los distintos mecanismos son los siguientes:

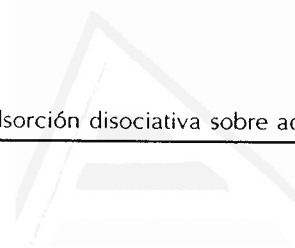
- Una inhibición por efecto electrónico en la formación del intermedio venenoso a partir de ácido fórmico para el electrodo de Pt(111) modificado por bismuto, arsénico, telurio, plomo y estaño.
- Una inhibición por efecto tercer cuerpo en la formación del intermedio venenoso a partir de ácido fórmico para el electrodo de Pt(111) modificado por selenio y azufre, para el electrodo de Pt(100) modificado por bismuto, antimonio y telurio, y a partir de metanol para el electrodo de Pt(111) modificado por bismuto.
- Un mismo adátomo puede presentar dos mecanismos distintos de inhibición, dependiendo del sustrato sobre el que esté adsorbido. Por lo tanto, en el mecanismo de la inhibición no sólo influye la naturaleza del adátomo sino también el plano sobre el que está adsorbido.

VI.8. REFERENCIAS.

1. R. Parsons y T. Van der Noot,
J. Electroanal. Chem., 257 (1988) 9.
2. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 94 (1990) 1034.
3. A. Rodes, J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 338 (1992) 317.
4. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz.
J. Electroanal. Chem., 350 (1993) 73.
5. M. Angerstein-Kozłowska, B. McDougall y B.E. Conway,
J. Electrochem. Soc., 120 (1973) 756.
6. J. Clavilier, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 419.
7. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 191.
8. J. Clavilier, K. El Achi y A. Rodes,
Chem. Phys, 141 (1990) 1.
9. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Catal., 152 (1995) 264.
10. S.-C. Chang, Y. Ho y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 265 (1992) 81.
11. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Chem. Phys. 101 (1994) 1648.
12. S. Motoo y N. Furuya,
Ber. Bunsenges. Phys., 85 (1986) 6176.
13. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 268, (1989) 175.

14. J. Clavilier, D. Armand, S.G. Sun y M. Petit,
J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 267.
15. C.K. Rhee, J.M. Feliu, E.Herrero, P. Mrozek y A. Wieckowski,
J. Phys. Chem., 97 (1993) 9730.
16. S. Motoo y F. Furuya,
J. Electroanal. Chem., 184 (1985) 303.
17. J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 258 (1988) 89.
18. J. Clavilier, R. Parsons, R. Durand, C. Lamy y J.M. Leger,
J. Electroanal. Chem., 124 (1981) 321.
19. M.T. Paffet, C.T. Campbell y T.N. Taylor,
J. Chem. Phys., 85 (1986) 6176.
20. M.T. Paffett, C.T. Campbell, R.G. Windham, y B.E. Koel,
Surf. Sci. 207 (1984) 274.
21. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci. 241 (1991) 11.
22. A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 305 (1991) 229.
23. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
24. A. Fernández-Vega, J.M. Feliu A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 305 (1991) 229.
25. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., aceptado.
26. J.M. Feliu, A. Fernández-Vega, J.M. Orts y A. Aldaz,
J. Chim. Phys. 88 (1991) 1493.
27. J.M Feliu, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 256 (1988) 149.

28. J.M. Feliu, R. Gómez, J.M. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 289 (1993) 73.
29. P. Marcus y E. Protopopoff,
Surf. Sci., 161 (1985) 533.
30. E. Protopopoff y E. Marcus,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1423.
31. J. Clavilier, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 293 (1990) 197.
32. M.J. Llorca, E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 373 (1994) 217.
33. M.P. Kiskinova, A. Szabó y T.J. Yates Jr.,
Surf. Sci., 226 (1990) 237.
34. C. Qujada, J.M. Pérez, J.L. Vázquez y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 243.
35. S.A. Campbell y R. Parsons,
J. Chem. Faraday Trans., 88 (1992) 317.
36. J. Clavilier, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 262 (1989) 113.
37. A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 258 (1989) 101.
38. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
39. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 383 (1995) 145.
40. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 297 (1993) 209.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VII.

**ESTUDIO DEL EFECTO ELECTRÓNICO CAUSADO POR LOS
ADÁTOMOS ADSORBIDOS SOBRE ELECTRODOS DE
Pt(111) EN LA ADSORCIÓN DISOCIATIVA DEL ÁCIDO
FÓRMICO.**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En el capítulo anterior se ha descrito el comportamiento de la reacción de formación del intermedio venenoso formado a partir de ácido fórmico sobre los distintos electrodos de platino modificados. En el presente capítulo se intentará modelizar el comportamiento encontrado y relacionar dicho comportamiento con las propiedades del electrodo y del adátomo estudiado.

VII.1. MODELIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO EN LA INHIBICIÓN DE LA FORMACIÓN DEL INTERMEDIO VENENOSO DE ÁCIDO FÓRMICO SOBRE LOS ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS.

Los casos de la inhibición por efecto tercer cuerpo encontrada para los electrodos de Pt(111) modificados por azufre y selenio ha sido anteriormente discutida (apartado VI.4). Para estos dos electrodos modificados, se encontró un efecto claro de la estructura superficial del adátomo sobre el comportamiento de inhibición. Así, la formación de una estructura tipo (2x2) para un recubrimiento $\Theta_{ad}=0,25$, que deja libre únicamente sitios de platino aislados, está asociada con la inhibición total de la formación de veneno. Por tanto para dichos electrodos modificados se conoce ya la forma de actuar de los adátomos.

Otro caso distinto es el de la inhibición por efecto electrónico, donde se desconoce el alcance de dicho efecto electrónico sobre la superficie. Para poder conocer la extensión del efecto electrónico se va a realizar una modelización de dicho efecto. En primer lugar, se estudiará el comportamiento de los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto, arsénico y telurio, que son los que muestran un efecto electrónico más marcado y mejor definido. Como bases para realizar la modelización se tiene que:

- 1) El efecto electrónico se manifiesta con pequeñas cantidades de adátomos, que hacen disminuir de forma muy apreciable la cantidad de CO formado a partir del ácido fórmico.
- 2) El CO se adsorbe en posiciones alejadas del adátomo, debido a la ausencia de interacciones laterales entre el CO y el adátomo. Estas interacciones, en caso de haberlas, se manifiestan por un desplazamiento del pico rédox del adátomo de su potencial usual (véase apartados VIII.1 y IX.1) [1].

A la hora de hacer una modelización, hay que determinar en primer lugar como se encuentra distribuido el adátomo sobre la superficie del electrodo. Dos distribuciones son las más probables para recubrimientos bajos: una distribución al azar y una distribución en islas, que dé lugar a un crecimiento epitaxial de la adcapa al aumentar el recubrimiento. La forma de crecimiento de la adcapa viene determinada, entre otras causas, por las interacciones adátomo-adátomo dentro de la adcapa. Entre los adátomos estudiados la fuerza dominante en la formación de la adcapa son las interacciones repulsivas entre ellos [2]. Prueba de ello es la existencia de más de cuatro estructuras distintas para la adcapa de bismuto sobre el electrodo de Pt(111) en UHV [3]. Cuando dominan las interacciones repulsivas, la adsorción de los adátomos comienza en posiciones al azar. Si el recubrimiento del adátomo aumenta, estas interacciones repulsivas dan lugar a la aparición de una serie de estructuras ordenadas hasta llegar al recubrimiento máximo, como es el caso del bismuto [3]. Este caso se contrapone con el encontrado cuando existen interacciones atractivas entre los adátomos, como es el caso de adcapas de metales de transición [4], donde se da un crecimiento epitaxial, aunque es probable que los primeros estadios del depósito tengan lugar al azar.

Admitiendo el efecto electrónico del bismuto sobre la superficie, la perturbación que crea sobre la superficie estará localizada principalmente en las proximidades del adátomo. En ausencia de efectos sinérgicos de aumento del efecto electrónico por un conjunto de adátomos, que de todas maneras son poco probables para recubrimientos bajos, se puede considerar que la perturbación total en la superficie es la suma de cada una de las contribuciones individuales de cada adátomo a la perturbación. Dado el

efecto limitado de la perturbación causada por un adátomo, se puede considerar que el efecto electrónico se extiende sólo a una distancia determinada del adátomo. Esta distancia, que es la que se intenta determinar, indica en qué zona del electrodo está inhibida la adsorción disociativa del ácido fórmico. Cuando la formación de veneno está totalmente inhibida para un recubrimiento dado, por ejemplo para un recubrimiento de bismuto de 0,04, se puede afirmar que el efecto electrónico afecta a todos los átomos de la superficie. Si se conoce la distancia media entre los adátomos de bismuto, se tendrá una idea la cantidad de átomos de platino que ven alteradas sus propiedades superficiales por la presencia de un adátomo de bismuto.

Esta distancia, sobre la cual los adátomo extienden su efecto, puede ser estimada comparando los estados inusuales del electrodo de Pt(111) para un recubrimiento de bismuto para el cual la formación de veneno está totalmente inhibida con los obtenidos para superficies escalonadas. Para superficies escalonadas, se sabe que el orden a larga distancia en el electrodo de Pt(111) se puede estimar a partir de la posición y de la forma voltamétrica de los estados inusuales de adsorción. La presencia de bismuto no crea escalones sobre la superficie del electrodo [5], pero causa una rotura del orden a larga distancia de las terrazas de Pt(111), que puede ser considerada del mismo tipo que el causado por la presencia de escalones. Para un recubrimiento de bismuto de 0,04, (fig. VI.3B) los estados de adsorción inusuales del electrodo de Pt(111) son similares a los obtenidos con superficies escalonadas con una longitud de terraza de 14 átomos de platino [6]. Por lo tanto, la distancia media entre los adátomos de bismuto será de aproximadamente de 14 átomos de platino, con lo cual, el efecto electrónico de un adátomo tiene que extenderse al menos sobre una distancia de 7 átomos de platino entorno a él.

Para probar la validez de este modelo, se procedió a realizar una simulación por ordenador. Se definió una matriz de 200x200 átomos de platino ordenados con una estructura superficial del tipo (111) y sobre esta matriz se procedió a depositar los adátomos de bismuto de forma aleatoria, ocupando huecos octaédricos. Una vez depositados los adátomos de bismuto, se eliminaron todos los átomos de platino que se encontraban a una distancia menor de m átomos de platino de un adátomo. Esta

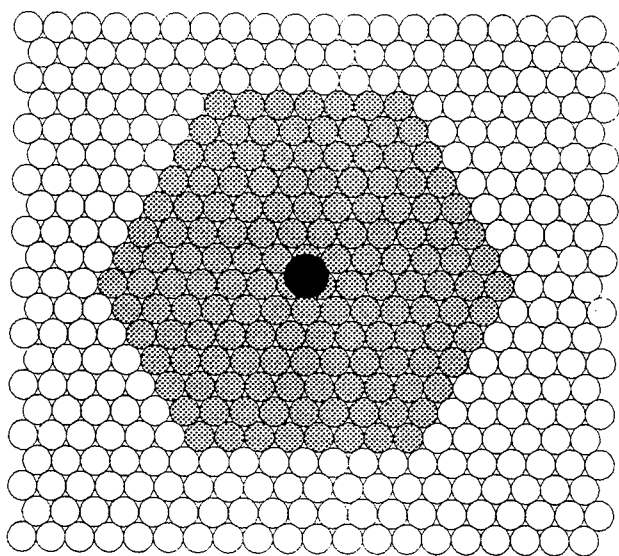


Figura VII.1. Esquema de un adátomo de bismuto (•) sobre el electrodo de Pt(111). Los átomos de platino sombreados representan aquellos sobre los que la adsorción disociativa de ácido fórmico está inhibida.

y se divide entre el número de átomos totales (40.000) se tendrá el valor de S_b^m , donde m representa la distancia en número de átomos de platino entre el adátomo y el átomo de platino más alejado que todavía está afectado por el efecto electrónico.

Una vez calculado S_b^m se puede determinar Q_{iv}^m . Experimentalmente, se encuentra que el valor de n , número de electrones intercambiados por sitio de platino liberado en la oxidación del CO (véase apartado VIII.4), para el CO que se forma a partir de ácido fórmico, es de 1,0. Este valor representa que por cada sitio de platino bloqueado con CO se transfiere un electrón en la oxidación. A partir de este dato y conociendo el número de sitios bloqueados se puede calcular Q_{iv}^m con la siguiente relación:

$$Q_{iv}^m = S_b^m \cdot 241 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (\text{VII.1})$$

donde $241 \mu\text{C} \text{cm}^{-2}$ representa la carga de un proceso que transfiere un electrón por cada uno de los sitios de platino. En la figura VII.2 se han representado los valores de Q_{iv}^m obtenidos para tres valores distintos de m (6, 7 y 8). Como se puede observar, este sencillo modelo reproduce bien el comportamiento experimental de estas superficies. Además se obtiene que la distancia sobre la cual los adátomos extiende su efecto es de

distancia m se considera la extensión del efecto electrónico del adátomo sobre la superficie. Los átomos de platino que se encuentren bajo dicho efecto son incapaces de contribuir a la disociación del ácido fórmico. Por tanto, la disociación del ácido fórmico tendrá lugar únicamente sobre el resto de los átomos de platino (fig. VII.1) y quedarán bloqueados de la misma manera que en el plano de base sin modificar. Si se hace un recuento de los átomos bloqueados por CO (o, lo que es lo mismo, los átomos de platino no afectados por el efecto electrónico)

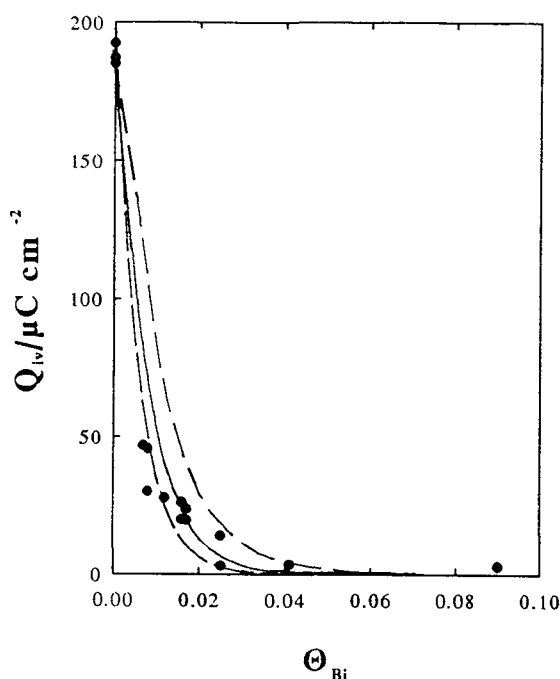


Figura VII.2. Variación de Q_{iv} frente a Θ_{Bi} . Comparación de los resultados experimentales (●) con los obtenidos por simulación para $m=6$ (....), $m=7$ (—) y $m=8$ (- - -).

aproximadamente 7 átomos de platino, el mismo resultado obtenido por comparación con superficies escalonadas.

El presente cálculo se ha hecho para los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto, pero el cálculo es igualmente válido para los electrodos modificados por arsénico o telurio. Un caso algo distinto es el encontrado para los electrodos modificados por plomo y estaño. Para recubrimientos bajos, el comportamiento es similar al descrito para el bismuto, pero para recubrimientos algo más altos, no se produce la inhibición total de la formación del veneno. Para estos recubri-

mientos se obtienen cargas de oxidación de CO formado a partir de ácido fórmico comparativamente elevadas (figs. VI.11 y 13). De todas formas, para recubrimientos bajos, el mecanismo de actuación de los adátomos es similar al descrito por el modelo expuesto anteriormente. Las desviaciones que se producen para recubrimientos superiores a 0,05 están relacionadas con las distintas propiedades de los adátomos de estaño y plomo respecto a los tres anteriores. El plomo y el estaño presentan un carácter metálico más marcado, que puede hacer que su interacción con la superficie de platino sea distinta que en los casos anteriores. Además, pueden formar aleaciones superficiales que alteren totalmente el comportamiento superficial. De hecho, aleaciones Pt-Sn están descritas en la literatura [7].

VII.2. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS ADÁTOMO SOBRE LOS ELECTRODOS DE Pt(111).

Para poder comprender mejor el tipo de efecto que están causando los adátomos sobre la disociación del ácido fórmico, hay que poder sistematizar el comportamiento de los adátomos y relacionarlo con alguna de sus propiedades físico-químicas. Los adátomos adsorbidos sobre el Pt(111) pueden clasificarse en dos grupos: los que manifiestan un efecto electrónico para la adsorción disociativa del ácido fórmico (Bi, As, Te, Pb, y Sn) y los que producen un efecto tercer cuerpo (S y Se). De acuerdo con esta clasificación, se van a comparar las distintas propiedades de los adátomos con las propiedades del platino.

Como primera propiedad, se van a tomar los valores de las electronegatividades de los distintos átomos. El telurio (2,1) tiene la misma electronegatividad que el platino, el selenio (2,4) y el azufre (2,5) tienen valores de electronegatividad mayores, mientras que el resto, bismuto (1,8), arsénico (2,0), plomo (1,6) y estaño (1,7), presentan valores menores [8]. De acuerdo con este criterio y comparándolo con la inhibición encontrada en la adsorción disociativa de ácido fórmico, se puede deducir que aquellos adátomos que posean una electronegatividad menor que la del platino mostrarán un efecto electrónico sobre la superficie del platino, mientras que el efecto tercer cuerpo se espera para aquellos que presenten un valor mayor de electronegatividad. El único adátomo cuyo comportamiento no queda perfectamente definido con este criterio es el telurio, ya que tiene la misma electronegatividad que el platino.

Los valores de electronegatividades están calculados a partir de medidas en moléculas y es posible que dichos valores no reflejen exactamente las propiedades electrónicas de los átomos estudiados cuando estos se encuentran adsorbidos sobre la superficie del electrodo, es decir, en qué forma alteran el comportamiento de la superficie. Una mejor aproximación a dichas propiedades superficiales la proporciona la función de trabajo, que representa la energía necesaria para la extracción de un electrón de la superficie de un sólido. Los valores de función de trabajo han servido para predecir el comportamiento de la UPD de varios metales sobre un metal substrato. En

concreto, el potencial del pico del proceso de UPD de un metal está en relación lineal con la diferencia entre la función de trabajo del metal sustrato y del metal depositado [9]. Por lo tanto, la diferencia de función de trabajo puede servir para predecir las propiedades de las adcapas metálicas, ya que supone una medida de la polaridad del enlace entre el metal sustrato y el adátomo [10].

De los dos grupos en que se habían clasificado los adátomos según su efecto, se tiene que el selenio presenta una función de trabajo mayor (5,9 eV) que la del platino policristalino (5,7 eV) [11]. El azufre no tiene función de trabajo conocida, pero se puede estimar que su valor está en torno a 6,2 eV [11]. El resto de los adátomos presenta valores de función de trabajo inferiores a la del platino: 4,22 eV para el bismuto, 4,95 eV para el telurio, 4,9-5,4 para el arsénico, 4,25 eV para el plomo y 4,42 eV para el estaño) [11]. De esta forma, los adátomos que tienen una función de trabajo menor que el platino serán responsables de la aparición de un efecto electrónico para la formación del intermedio venenoso, mientras que el efecto de tercer cuerpo aparece en el caso de los adátomos con una función de trabajo mayor que el platino. Con toda probabilidad, cuando se adsorbe un adátomo con menor función de trabajo que el platino, se crea dipolo superficial con una transferencia de carga del adátomo al platino. Así se sabe que el bismuto cede $0,2 e^-$ al platino mientras que el azufre toma $0,2 e^-$ del platino [12].

Esta aproximación cualitativa a las propiedades electrónicas de los distintos adátomos no tiene en cuenta el valor de la función de trabajo encontrado para las superficies de Pt(111), que es de 6 eV [13], y sólo tiene en cuenta el valor medio obtenido para superficies policristalinas. Sin embargo, dentro de la aproximación está implícito que la función de trabajo del adátomo sobre el sustrato de Pt(111) sigue un comportamiento similar al encontrado para la superficie de Pt(111), es decir, una adcapa del adátomo sobre el plano de Pt(111) exhibe un valor superior de función de trabajo local que el encontrado para las superficies policristalinas. Para tener una mejor aproximación al comportamiento de los adátomos, se necesita una mayor información sobre cómo afecta la presencia de los adátomos en las distintas propiedades superficiales.

VII.3. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DEL ADÁTOMO EN LA ADSORCIÓN DISOCIATIVA DE ÁCIDO FÓRMICO.

En los apartados anteriores se ha cuantificado la extensión del efecto electrónico sobre la superficie del electrodo de Pt(111) para los casos de electrodos modificados por bismuto, arsénico y telurio y se ha obtenido una relación entre propiedades electrónicas de los adátomos y el efecto inhibitorio encontrado. Se trata ahora de entender como actúa el efecto electrónico sobre el electrodo de Pt(111) y determinar cuál es el efecto causado y el por qué de su extensión, especialmente para recubrimientos bajos del adátomo.

Para poder determinar como actúa el efecto electrónico hay que considerar la reacción de adsorción disociativa del ácido fórmico:



El efecto electrónico ha de afectar como mínimo a una de las especies que intervienen en la reacción, bien sea al ácido fórmico, al agua, al CO o a algún intermedio de reacción. Siendo el CO la especie adsorbida fuertemente sobre la superficie del electrodo, se puede pensar que el efecto de los adátomos es desfavorecer la adsorción del CO, lo que daría como resultado la inhibición electrónica encontrada. Como se verá en los capítulos siguientes, donde se trata con detalle la adsorción directa de CO sobre electrodos modificados, estos adátomos tienen un efecto electrónico sobre la adsorción del CO, que en unos casos lleva a estabilizar el CO adsorbido sobre la superficie del electrodo y en otros casos a desestabilizarlo. Sin embargo, el efecto electrónico encontrado para la adsorción de CO, es relativamente más débil y sólo manifiesta su presencia a partir de recubrimientos de adátomo medios [14,15]. Además, la influencia del adátomo sobre el CO adsorbido no guarda relación con el mecanismo de inhibición encontrado para la adsorción disociativa del ácido fórmico. Así, el bismuto [14,15] y el telurio (apartado X.4) estabilizan al CO adsorbido, mientras que el arsénico [14] y el azufre [12] lo desestabilizan. Se puede concluir que en el efecto electrónico encontrado en la inhibición de la adsorción disociativa del ácido fórmico no está implicada la molécula de CO. Si el CO estuviera implicado en el mecanismo de inhibición, la adsorción disociativa de metanol también se vería fuertemente afectada por la presencia

de bismuto, contrariamente a lo encontrado (véase apartado VII.5) [16,17]. Por tanto el efecto electrónico tiene que estar ligado al agua y/o a la forma de adsorción del ácido fórmico.

Para poder conocer mejor cual es el mecanismo de inhibición electrónica hay que conocer con más detalle el comportamiento de la molécula de ácido fórmico sobre la superficies de Pt(111) y la influencia del agua en el mismo. En UHV, el ácido fórmico se adsorbe sobre las superficies de Pt(111) dando únicamente CO_2 y H_2 , sin que haya formación de CO [18,19,20], lo que indica que el agua tiene una influencia importante en el proceso de adsorción del ácido fórmico. El esquema general de la reacción se da en la figura VII.3. El primer paso en la reacción de descomposición del ácido fórmico sobre la superficie de Pt(111) es la pérdida del hidrógeno ligada al grupo -OH, dando como especie intermedia formiato [20]. El formiato se encuentra enlazado a la superficie del Pt(111) en forma bidentada, con los dos oxígenos apuntando hacia la superficie [21,22]. El último paso es la pérdida de hidrógeno restante para dar CO_2 .

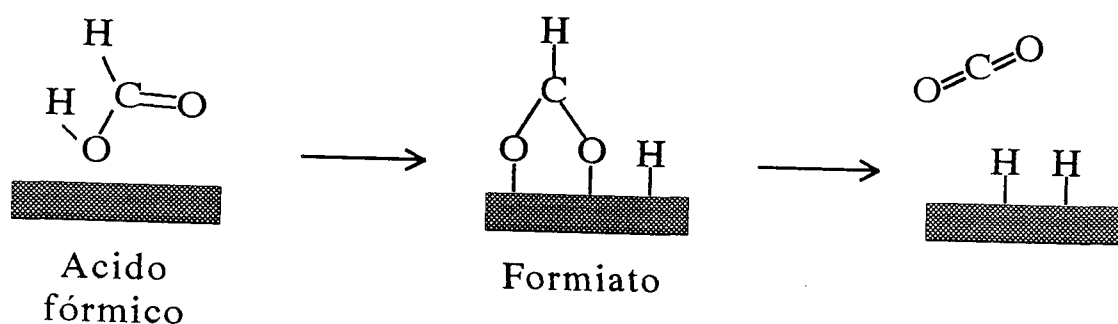


Figura VII.3. Esquema de reacción del ácido fórmico en UHV sobre superficies de Pt(111).

Este comportamiento difiere del encontrado en sistemas electroquímicos, donde sí hay formación efectiva de CO. Para poder comprender la naturaleza de las diferencias hay que tener en cuenta la presencia de agua. El agua puede llegar a alterar la forma de adsorción de la molécula orgánica sobre la superficie del metal, como ocurre en el caso del metanol [23]. Como se ha visto en el apartado V.4, en UHV el metanol se adsorbe también a través del oxígeno perdiendo el hidrógeno del grupo -OH, mientras que en

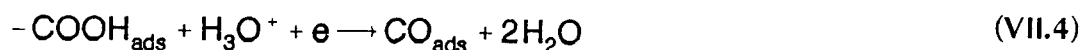
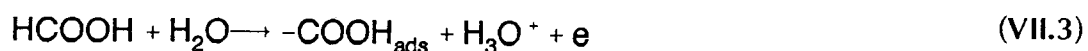
sistemas acuosos, se adsorbe a la superficie por el carbono, rompiendo uno de los enlaces C-H. Este parece ser también el caso del ácido fórmico. En medios acuosos, el ácido fórmico pierde el hidrógeno ligado al carbono adsorbiéndose sobre la superficie para dar $-\text{COOH}_{\text{ads}}$ [24], indicando que el grupo carboxílico está hacia fuera de la superficie, interaccionando con el agua circundante. Como se puede observar la existencia de un medio acuoso altera significativamente el comportamiento del ácido fórmico.

La diferencia principal en el comportamiento de ambos medios estriba en la presencia agua. Por una parte, en UHV el campo local próximo hace orientarse a las moléculas con el oxígeno apuntando hacia la superficie [25]. En medios acuosos este campo local se ve atenuado por la constante dieléctrica del agua. Por otra parte las interacciones hidrofílicas entre el agua y el grupo carboxílico en forma de puentes de hidrógeno, impide que estos últimos no puedan estar en contacto directo con la superficie del electrodo y de esta forma dar formiato adsorbido. La presencia de interacciones en forma de puentes de hidrógeno se da también entre las moléculas de agua y de ácido fórmico adsorbidas sobre las superficies de Pt(111) [26]. En esta superficie, el agua y el ácido fórmico se desplazan mutuamente de la superficie, para formar un complejo agua:ácido de estequiometría comprendida entre 2:1 y 3:1.

Para poder determinar como afecta el agua a la adsorción disociativa del ácido fórmico, primero hay que proponer un mecanismo de reacción de oxidación general. El mecanismo parte del inicialmente propuesto por Capon y Parsons [27] que proponía dos vías para la oxidación del ácido fórmico. La existencia de estas dos vías fue más tarde demostrada por estudios de DEMS [28]. El primer paso es la formación de una especie intermedia débilmente adsorbida, el $-\text{COOH}_{\text{ads}}$, detectada por estudios de infrarrojo [24]. La rotura del enlace C-H, previo a la formación del $-\text{COOH}_{\text{ads}}$, constituye además la etapa determinante de la reacción de oxidación del ácido fórmico, como lo demuestra las experiencias realizadas con DCOOH [29]. Por otra parte, se sabe que la formación del intermedio venenoso tiene lugar a potenciales entre el de evolución de hidrógeno y 0,55 V, con una máxima eficacia para potenciales próximos a 0,3 V,

prácticamente independiente del plano estudiado [30]. Ese potencial se encuentra en la zona inicial del proceso de adsorción de hidrógeno.

Estudios de coadsorción de hidrógeno y agua en UHV, han demostrado la existencia de iones hidronio adsorbidos sobre la superficie del platino, tanto sobre la superficie de Pt(111) [31,32], como de Pt(100) [33]. Trasladando este dato a sistemas electroquímicos, se ha propuesto que gran parte de la señal voltamétrica atribuida a la adsorción-desorción de hidrógeno se debe al proceso de adsorción-desorción de iones hidronio [32], proceso electroquímicamente no diferenciable del proceso de adsorción de hidrógeno. Si esto es así, la formación del intermedio venenoso tiene lugar a potenciales donde existe presencia de iones hidronio en la superficie. Modificando el mecanismo propuesto en la referencia [34] para la adsorción disociativa, se puede proponer el siguiente mecanismo:



Ambas reacciones combinadas dan la reacción (VIII.2), en la que no hay transferencia de carga neta.

Sobre las superficies de Pt(111), las moléculas de agua en contacto directo con la superficie están adsorbidas con el oxígeno apuntando hacia la superficie, según el modelo propuesto de bicapa propuesto [35]. Este modelo ha sido modificado para el caso de la adsorción de en sistemas electroquímicos, para dar iones H_3O^+ adsorbidos específicamente con el oxígeno apuntando hacia la superficie del electrodo. Con estos datos se puede hacer un esquema de la reacción de formación de CO (fig. VII.4). También se han tenido en cuenta la existencia de puentes de hidrógeno, que dada la geometría de ion H_3O^+ tiene que establecerse entre el oxígeno del grupo -OH del carboxilo y un hidrógeno del ion hidronio. La orientación del ion hidronio puede ser importante, ya que si su posición se invierte, no existe posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre el hidronio y el oxígeno del grupo -OH, con lo que, probablemente, la reacción de formación de CO no tendrá lugar (fig. VII.4B). La participación directa del agua en el mecanismo de oxidación del ácido fórmico ha sido

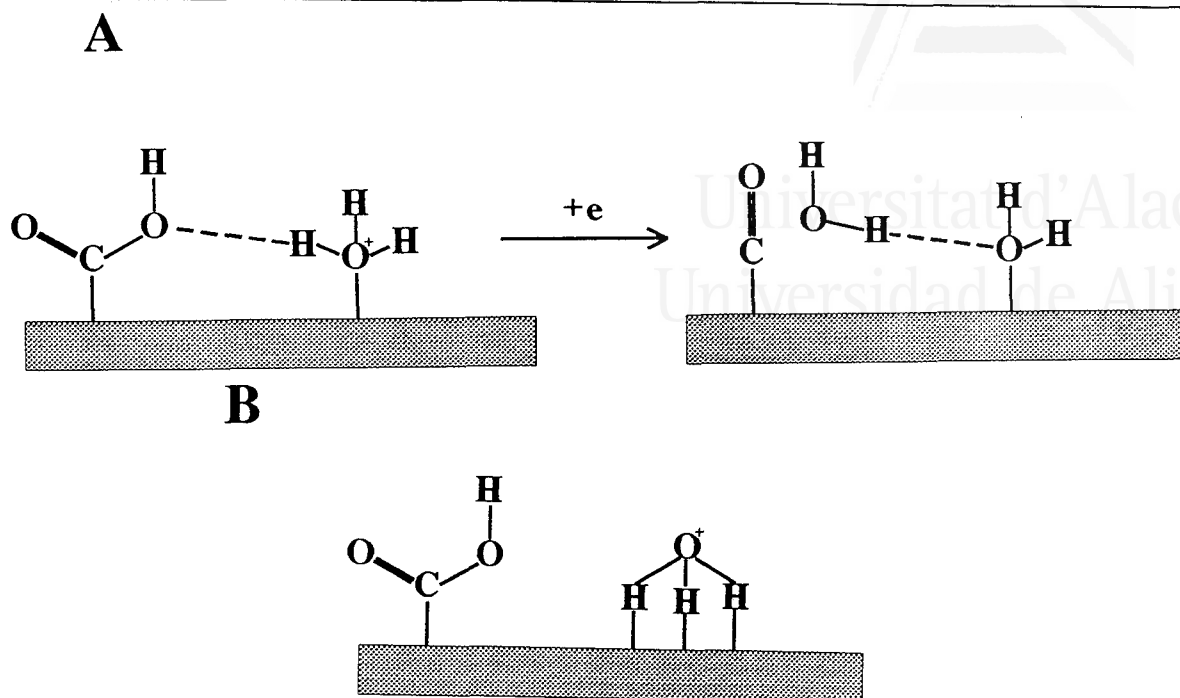


Figura VII.4. (A) Esquema de reacción para la adsorción disociativa del ácido fórmico sobre electrodos de Pt(111). El esquema (B) muestra la ausencia de interacciones entre el ion hidronio y el grupo carboxilo si la posición del ion se invierte.

anteriormente propuesta en la referencia [36].

Una vez establecido el mecanismo de reacción queda por ver cual es el efecto del adátomo sobre este mecanismo y el porqué de la extensión del efecto electrónico. A pesar de que los datos obtenidos en UHV no son directamente extrapolables a los sistemas electroquímicos, se van a utilizar los datos de UHV de superficies modificadas por adátomos para ver el tipo de interacciones entre el adátomo y la molécula de agua. Es sabido que la presencia de adátomos sobre la superficie del electrodo puede actuar sobre la forma de enlace del agua con la superficie e incluso favorecer su disociación [37], dependiendo de la superficie considerada y del tipo de adátomo adsorbido. Para el caso de las superficies de platino, el agua se adsorbe de forma no disociativa y la presencia de adátomos puede modificar la geometría de la adsorción [37]. Si sobre la superficie del metal existe un dipolo superficial positivo, como por ejemplo, el establecido entre un adátomo de potasio y la superficie del metal, el agua adsorbida puede cambiar de orientación. Sobre el Pt(111), el agua está adsorbida con los átomos de hidrógeno apuntando hacia fuera de la superficie pero si se adsorbe potasio, la orientación de la molécula de agua cambia totalmente, para tener los átomos de hidrógeno apuntando hacia la superficie del metal [38]. Estudiando la interacción de

agua sobre superficies de Pt(100) modificadas por bismuto, Stuve y *col.* [39] encontraron que el bismuto inhibía totalmente la adsorción de agua para recubrimientos de bismuto de 0,20. Por tanto, la presencia de bismuto, y por extensión de arsénico y telurio, está modificando de forma muy importante la forma de interacción del agua con la superficie.

De acuerdo con lo expresado en la figura VIII.4B la inversión en la posición del ion hidronio supone la imposibilidad de formar puente de hidrógeno entre este ion y el oxígeno del grupo -OH del carboxilo. Si como se afirma en la referencia [39] el bismuto afecta la adsorción de agua sobre la superficie de Pt(100), es probable que también afecte al modo de adsorción del ion hidronio y que impida la formación del intermedio venenoso. En este sentido, una inversión en la forma de adsorción del agua ha sido propuesta para la adcapas de plomo adsorbidas sobre oro [40]. Probablemente, el bismuto sobre la superficie de Pt(111) tiene un comportamiento similar al encontrado en superficie de Pt(100).

Hasta ahora se ha explicado la forma de actuar del efecto electrónico, pero no se ha discutido sobre las diferencias encontradas entre el electrodo de Pt(111) y el de Pt(100). De acuerdo con lo descrito anteriormente, el comportamiento de ambos electrodos modificados tendría que ser similar. Para el CO adsorbido, los efectos electrónicos causados por el bismuto o el antimonio irreversiblemente adsorbidos sobre electrodos de Pt(111) y Pt(100) son similares. En concreto, la variación del número de onda de la banda del CO lineal por la presencia de los adátomos es independiente del plano cristalino elegido [41,42]. Además es importante saber el motivo de la gran extensión del efecto electrónico sobre el electrodo de Pt(111). El primer dato que hay que conocer es cual es la extensión habitual de un efecto electrónico sobre la superficie de un metal. Estudios teóricos sobre la influencia de un adátomo sobre la densidad de estados del nivel de Fermi indican que la perturbación causada por un adátomo se extiende más allá del primer vecino al adátomo [43]. Sin embargo, no existe ninguna indicación de que dicha perturbación pueda llegar a extenderse hasta una distancia de siete átomos de platino, como lo ocurrido en el caso del electrodo de Pt(111) modificado por bismuto. Por tanto el efecto electrónico encontrado tiene que tener una

componente adicional que pueda explicar la gran extensión del mismo. Con toda probabilidad, debe ser el resultado de la modificación de las propiedades electrónicas de la superficie y su influencia en la propiedades de la doble capa. En la modificación de las propiedades de la doble capa juegan dos factores principales: la modificación en los modos de adsorción del agua y la adsorción de aniones. El cambio en la adsorción de aniones no tiene un papel relevante en la reacción de adsorción disociativa del ácido fórmico, ya que ésta tiene lugar a potenciales relativamente bajos, para los cuales los aniones no están adsorbidos [30,44]. Por lo tanto la forma en la que se extiende el efecto electrónico tiene que ser a través de las moléculas de agua.

Sobre superficies de Pt(111) el agua forma adcapas ordenadas con una estructura $(\sqrt{3}\times\sqrt{3}) R30^\circ$ [37]. Este tipo de estructura se ha propuesto también para la adsorción de agua e iones hidronio para los electrodos de Pt(111) [32]. Si el bismuto sobre el electrodo de Pt(111) actúa sobre la adsorción de agua, con toda probabilidad supone un cambio en la configuración de la adsorción del agua, que se extenderá más allá de los propios límites de la extensión del efecto electrónico. En la figura VII.5. se muestran la estructura de la adcapa de agua con la presencia de algunos iones hidronio, según el modelo propuesto en [32], y una modificación posible debida a la presencia de bismuto irreversiblemente adsorbido sobre la superficie. Esta modificación de la estructura impide la interacción entre los iones hidronio y el ácido fórmico de forma que el CO no se produce. Además la presencia de una estructura ordenada de la adcapa de agua, con puentes de hidrógeno, hace que la modificación se extienda más allá de los límites donde se hace sentir el efecto electrónico.

Sobre superficies de Pt(100) no existe una estructura ordenada ya que las distancias platino-platino sobre la superficie no permiten acomodar la red del hielo [37]. Por tanto una modificación del modo de adsorción del agua no se propaga más allá de la zona de perturbación. En este caso, los adátomos no modifican sustancialmente la adcapa de agua, salvo en los átomos de platino más cercanos al bismuto; el efecto electrónico se restringe sólo a ellos, y el comportamiento observado simula un efecto típico de tercer cuerpo.

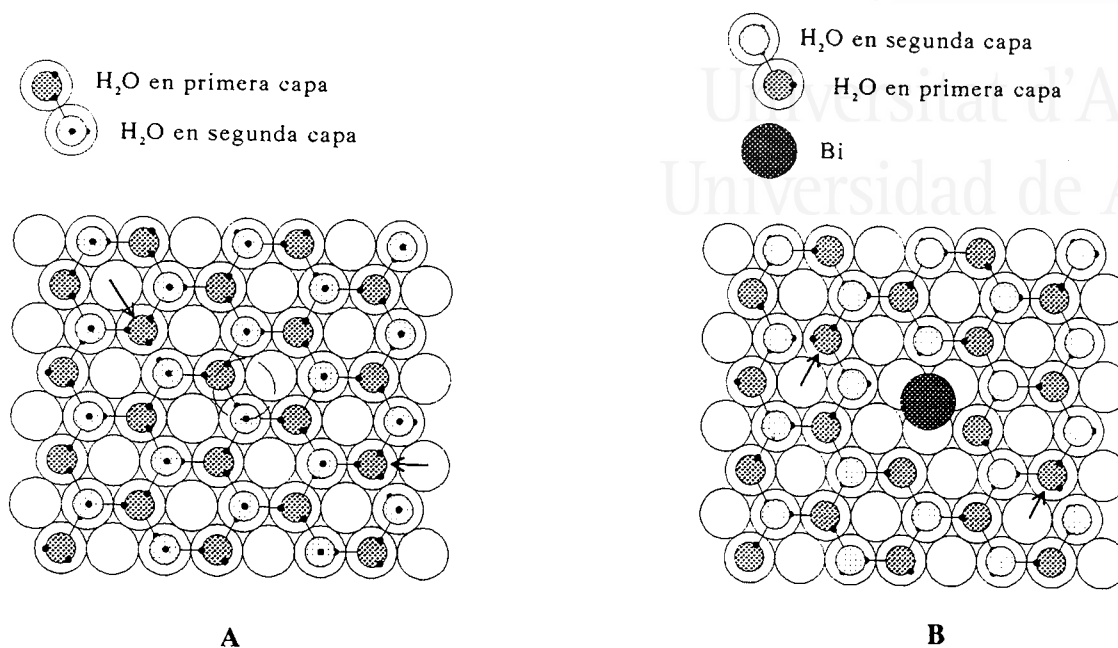


Figura VII.5. Esquema de la adcapa de agua sobre un electrodo de Pt(111) **(A)** en ausencia modificadores superficiales [32] y **(B)** en presencia de bismuto. Las flechas indican la presencia de iones hidronio.

La implicación de la adcapa de agua en el mecanismo de inhibición de la adsorción disociativa del ácido fórmico explica la clara diferencia de comportamiento en el proceso de inhibición de la formación del intermedio venenoso en el caso del metanol. Para esta última molécula, el mecanismo de formación del CO pasa por la pérdida primero de los tres hidrógenos del grupo CH₃, para luego perder el hidrógeno del grupo -OH, sin necesidad de la intervención del agua en el mecanismo de formación. Por lo tanto, no es de esperar que la formación del intermedio venenoso se vea alterada por la disposición del agua: el bismuto influirá en el mecanismo de formación del intermedio venenoso como simple tercer cuerpo.

VII.4. REFERENCIAS.

1. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Catal., 152 (1995) 264.
2. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
3. M.T. Paffett, C.T. Campbell y N.T. Taylor,
J. Chem. Phys., 85 (1986) 6176.
4. G..A. Attard, R. Price y A. Al-akl,
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1525.
5. J. Clavilier, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 419.
6. J. Clavilier, K. El Achi y A. Rodes,
Chem. Phys., 141 (1990) 1.
7. P.N. Ross,
Electrochim. Acta, 36 (1991) 2053.
8. W. Gordy y W.J. Orville Thomas,
J. Chem. Phys., 24 (1956) 439.
9. G. Gerischer, D.M. Kolb y M. Przasnyski,
Surf. Sci., 43 (1974) 662.
10. B.E. Conway,
Progress in Surface Science, 16 (1984) 1.
11. H.B. Michaelson,
J. Appl. Phys. 48 (1977) 4729.
12. W.-F. Lin, S.-G. Sun y Z.-W. Tian,
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 1.
13. G.N. Derry y Z. Ji-Zhong,
Phys. Rev. B, 39 (1989) 1940.

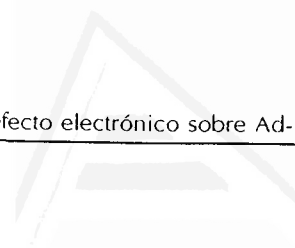
14. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
15. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci. 241 (1991) 11.
16. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 350 (1993) 73.
17. S.-C. Chang, Y. Ho y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 265 (1992) 81.
18. N.R. Avery,
Appl. Surf. Sci., 11 (1982) 774.
19. M.R. Columbia y P.A. Thiel,
Surf. Sci., 235 (1990) 53.
20. M.R. Columbia y P.A. Thiel,
J. Electroanal. Chem., 369 (1994) 1.
21. M.R. Columbia, A.M. Crabtree y P.A. Thiel,
J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 1231.
22. M.B. Jensen, U. Myler y P.A. Thiel,
Surf. Sci., 290 (1993) L655.
23. K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang y R.I. Masel,
J. Phys. Chem., 96 (1992) 8509.
24. S.G. Sun, C. Clavilier y A. Bewick,
J. Electroanal. Chem., 240 (1988) 147.
25. S.C. Chang, L.W. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 5341.
26. M.R. Columbia, A.M. Crabtree y P.A. Thiel,
Surf. Sci., 271 (1992) 139.
27. A. Capon y R. Parsons,
J. Electroanal. Chem., 45 (1973) 205.

28. O. Wolter, J. Wilsau y J. Heitbaum,
J. Electrochem. Soc., 132 (1985) 1635.
29. A. Tripkovic, K. Popovic y R.R. Adzic,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1635.
30. S.-G. Sun, Y. Lin, N.H. Li y J.-Q. Mu,
J. Electroanal. Chem., 370 (1994) 273.
31. F.T. Wagner y T.E. Moylan,
Surf. Sci., 182 (1987) 125.
32. F.T. Wagner y T.E. Moylan,
Surf. Sci., 206 (1988) 187.
33. N. Kizhakevariam y E.M. Stuve,
Surf. Sci., 275 (1992) 223.
34. K. Kunitatsu y H. Kita
J. Electroanal. Chem., 218 (1987) 155.
35. D. Doering y T. Madey,
Surf. Sci., 123 (1982) 305.
36. T. Iwasita, R. Dalbeck, E. Pastor y X. Xia,
Electrochim. Acta, 39 (1994) 1817.
37. P.A. Thiel y T.E. Madey,
Surf. Sci. Rep., 7 (1987) 211.
38. H.P. Bonzel, G. Pirug y C. Ritke,
Langmuir, 7 (1991) 3006.
39. N. Kizhakevariam y E.M. Stuve,
J. Vac. Sci. Technol. A 8 (1990) 2557.
40. B.E. Conway,
Proc. Symp. "The Chemistry and Physics of Electrocatalysis", The Electrochem. Soc., 89-12 (1984) 15.

41. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
J. Vac. Sci Technol. A 11 (1993) 2040.
42. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
43. P.J. Feibelman y D.R. Ramman,
Phys. Rev. Lett., 52 (1984) 61.
44. S.-C. Chang, Y. Ho y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 265 (1992) 81.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



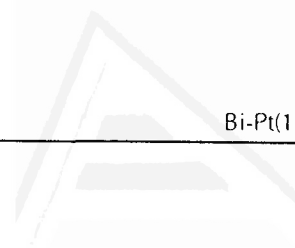
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO VIII.

ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS POR BISMUTO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Una vez visto el comportamiento del intermedio venenoso del ácido fórmico y del metanol sobre los electrodos modificados, es interesante compararlo con el comportamiento del CO adsorbido sobre los mismos electrodos. El primer sistema estudiado va a ser el Bi-Pt(111).

VIII.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES BI-PT(111).

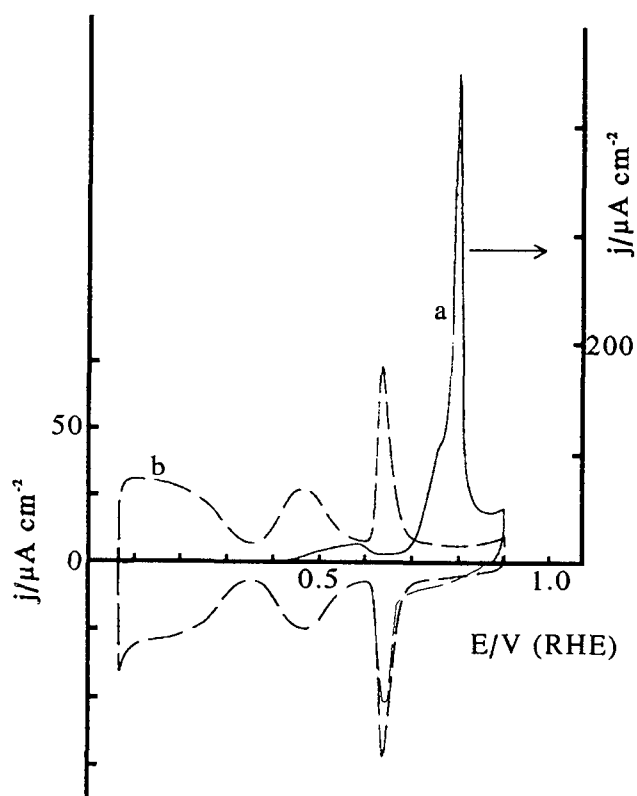


Figura VIII.1 Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,10$ en H_2SO_4 0,5 M. **a** oxidación del CO adsorbido y **b** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

En la figura VIII.1 se muestran los resultados obtenidos en un experimento de adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo de Pt(111) modificado por la adsorción de bismuto. Tras la adsorción de CO, todos los sitios de adsorción de platino han sido bloqueados, a diferencia de lo que ocurría para el CO proveniente de la adsorción disociativa de ácido fórmico o metanol (véase apartado VI.3) [1]. En consecuencia, en la región comprendida entre 0,06 y 0,5 V se observa únicamente el proceso de carga-descarga de la doble capa, lo que da lugar a un voltograma plano en esa zona.

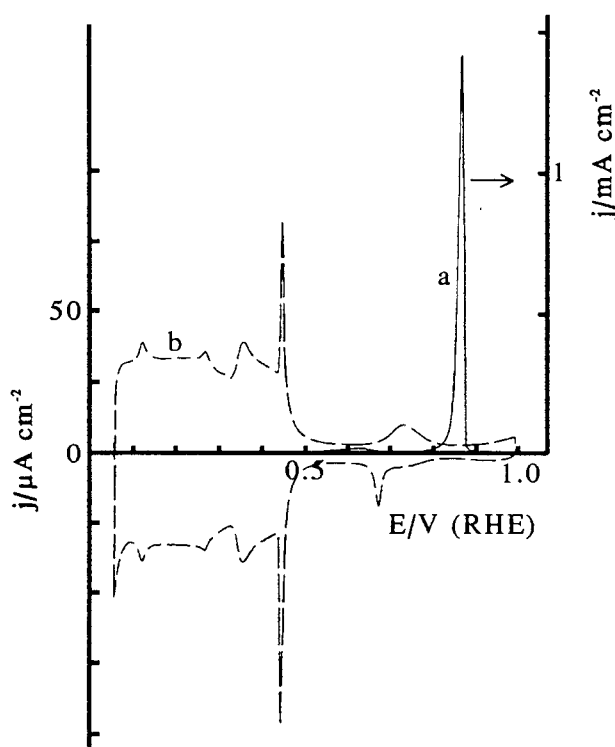


Figura VIII.2. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo de Pt(111) sin modificar en H_2SO_4 0,5 M. a y b como en figura VIII.1.

sobre una superficie de Pt(111) sin modificar, el inicio de la oxidación del CO adsorbido sobre la superficie comienza a 0,75 V (excluyendo la presencia de pequeñas ondas que suelen aparecer a potenciales en torno a 0,55 V [2]) (fig.VIII.2). La adsorción de bismuto sobre la superficie del electrodo desplaza siempre el inicio de la oxidación a potenciales más bajos (al rededor de 0,6 V). Este potencial coincide con el inicio de la oxidación del bismuto adsorbido irreversiblemente, pero, como se muestra en la figura VIII.1, el pico de oxidación del bismuto no es visible en esta zona en presencia de CO adsorbido. Este tipo de comportamiento puede ser debido a dos factores distintos: o bien el bismuto no se oxida en presencia de CO adsorbido sobre la superficie, o bien el bismuto se oxida a la vez que el CO. La presencia del pico de reducción del bismuto en el barrido negativo tras la oxidación del CO adsorbido, indica que los adátomos de bismuto se han oxidado a la vez que el CO adsorbido. Sin embargo, la carga de reducción del bismuto es algo más pequeña que la que se encuentra en los ciclos siguientes. Una posible explicación a este resultado se discutirá en el apartado VIII.3.

La oxidación del CO y del bismuto tiene lugar en un proceso que presenta dos picos voltamétricos solapados. Ninguno de ellos se puede asignar exclusivamente a la oxidación del bismuto en superficie, ya que cualquiera de ellos implica una carga mayor que la carga de oxidación del adátomo. Por tanto, el desdoblamiento del pico de CO debe atribuirse a complicaciones cinéticas que aparecen inducidas por la presencia de bismuto sobre la superficie del electrodo. De la misma forma que pasaba sobre

Sobre una superficie de Pt(111) sin modificar, el inicio de la oxidación del CO adsorbido sobre la superficie comienza a 0,75 V (excluyendo la presencia de pequeñas ondas que suelen aparecer a potenciales en torno a 0,55 V [2]) (fig.VIII.2). La adsorción de bismuto sobre la superficie del electrodo desplaza siempre el inicio de la oxidación a potenciales más bajos (al rededor de 0,6 V). Este potencial coincide con el inicio de la oxidación del bismuto adsorbido irreversiblemente, pero, como se muestra en la figura VIII.1, el pico de oxidación del bismuto no es visible en esta zona en presencia de CO adsorbido. Este tipo de comportamiento puede ser debido a dos factores distintos: o bien el bismuto no se oxida en presencia de CO adsorbido sobre la superficie, o bien el bismuto se oxida a la vez que el CO. La presencia del pico de reducción del bismuto en el barrido negativo tras la oxidación del CO adsorbido, indica que los adátomos de bismuto se han oxidado a la vez que el CO adsorbido. Sin embargo, la carga de reducción del bismuto es algo más pequeña que la que se encuentra en los ciclos siguientes. Una posible explicación a este resultado se discutirá en el apartado VIII.3.

electrodos de Pt(111) sin modificar, pueden aparecer ondas de oxidación de CO a potenciales en torno a 0,55 V [2] (ver figuras VIII.1 y 2)

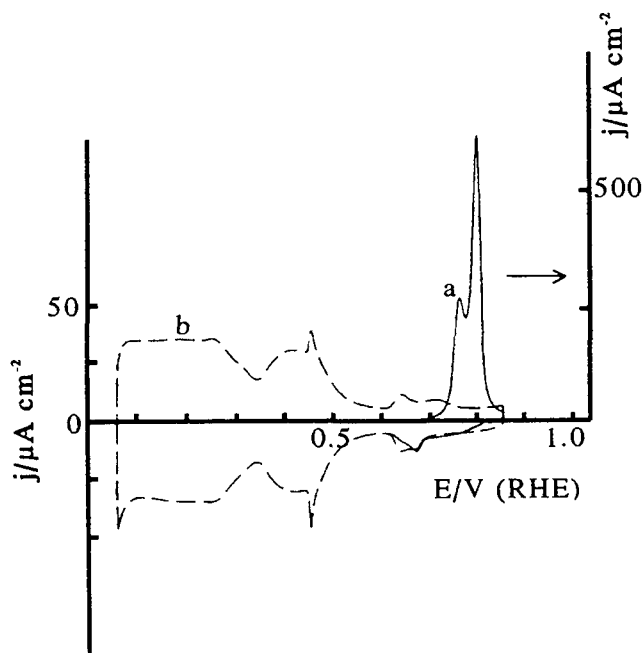


Figura VIII.3. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,02$ en H_2SO_4 0,5 M. **a** y **b** como en figura VIII.1.

las publicadas por Weaver y col. [3], donde no se observa una influencia significativa del bismuto en la oxidación del CO. La diferencia de comportamiento esta probablemente relacionada con el distinto electrolito soporte utilizado. En HClO_4 0,1 M la oxidación del CO tiene lugar a potenciales más negativos que H_2SO_4 0,5 M. Este adelanto probablemente ha enmascarado los efectos del bismuto en la oxidación del CO.

La presencia de bismuto y CO coadsorbidos sobre la superficie de Pt(111) puede dar lugar a dos tipos de estructuras superficiales bien diferenciadas. Por una parte, existe la posibilidad de que el bismuto y el CO se encuentren formando dominios segregados, es decir, que el bismuto y el CO estén formando islas en las que el recubrimiento de CO o del adátomo (según corresponda) sea más alto que el recubrimiento medio medido macroscópicamente. También puede existir una adcapa mixta a nivel microscópico, en

Hay que resaltar que la presencia de pequeñas cantidades de bismuto ejercen una influencia notable en la oxidación del CO adsorbido. Sobre un electrodo de Pt(111) sin modificar (fig. VIII.2) existe un único pico, muy agudo, alrededor de 0,83 V. Por el contrario, un recubrimiento de bismuto de 0,02 (fig VIII.3) hace que el pico de oxidación se desdoble en dos picos a potenciales de 0,75 y 0,80 V. Esto supone que la presencia de bismuto, aunque sea en pequeñas cantidades, está alterando la cinética de oxidación de CO. Estas observaciones difieren de

la que los adátomos de bismuto y el CO se encuentren íntimamente en contacto, distribuidos uniformemente sobre la superficie del electrodo.

Los hechos expuestos hasta ahora parecen sugerir que el segundo tipo de estructura es la más probable, ya que existe una influencia notable en el potencial de oxidación del CO inducido por la presencia de bismuto. Así mismo, la modificación del proceso de oxidación superficial del bismuto, que tiene lugar por la presencia de CO, apunta también en el mismo sentido. Como ya se ha señalado [4], la forma oxidada del bismuto superficial es una especie que contiene oxígeno, probablemente $\text{Bi}(\text{OH})_2$ o BiO . Para la formación de esta especie es necesario que haya un aporte de oxígeno. En H_2SO_4 0,5 M, el agua es la fuente de oxígeno necesario para la oxidación del bismuto a potenciales de 0,625 V. Si la adcapa Bi-CO estuviera compuesta por dominios segregados, la influencia del CO sobre los adátomos de bismuto sólo se dejaría sentir en las zonas próximas a los bordes de las islas, donde existirían interacciones entre el CO y el bismuto. En el interior de la isla de bismuto, la presencia del CO no ejercería ninguna influencia apreciable y la oxidación de este bismuto "interno" tendría lugar a los potenciales normales para ese recubrimiento. En el caso de existir, estas islas de bismuto tendrían un recubrimiento máximo cercano a 0,33, que es el máximo recubrimiento estable en condiciones electroquímicas [4]. Para ese recubrimiento, todos los sitios de adsorción de platino han sido bloqueados por el adátomo, pero la oxidación del bismuto tiene lugar en un pico a 0,625 V o a potenciales algo más bajos [4]. La no aparición del pico a sus potenciales normales cuando existe CO adsorbido sobre la superficie indica que el tipo de estructura más probable para la adcapa Bi-CO es una adcapa mixta.

La desorción oxidativa parcial de CO apoya todo lo anteriormente dicho. Si el barrido se invierte en los comienzos de la oxidación del CO, se observa el pico de reducción del bismuto en el barrido negativo, junto con la aparición de parte de los estados de adsorción del platino. Para recubrimientos de bismuto medios y altos, la oxidación parcial de CO sólo restablece en parte el pico redox del bismuto (fig. VIII.4). Este hecho sugiere que el bismuto sólo se oxida en el rango de potenciales usuales en aquellas zonas donde el CO ha sido previamente oxidado, y que la oxidación del CO

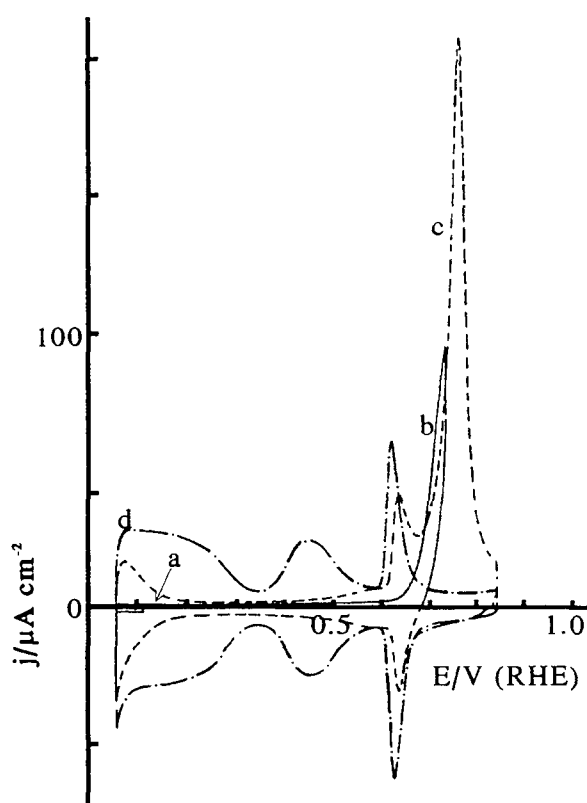


Figura VIII.4. Experiencia de desorción parcial sobre un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,14$. **a** estado inicial del electrodo tras la adsorción del CO, **b** oxidación parcial del CO, **c** voltagrama del electrodo tras **b** y oxidación de los restos de CO (línea discontinua) y **d** voltagrama tras la oxidación total del electrodo.

tiene lugar preferencialmente en las proximidades de los adátomos de bismuto. Una vez que se ha oxidado el CO en los alrededores del adátomo de bismuto, se desbloquean sitios de adsorción de platino y son los adátomos de bismuto que no tienen interacciones laterales con el CO, son los que se oxidan en el rango de potenciales usuales.

El electrodo sufre algunas modificaciones en su perfil voltamétrico tras la oxidación del CO (fig. VIII.5.). El factor de recuperación, S_r , (la relación entre la carga de los estados de adsorción de platino antes y después de la adsorción-oxidación del CO) es siempre mayor que 1. También, la carga bajo el pico rédox del bismuto ha

disminuido. Todo ello indica que existe una desorción parcial del bismuto. Esta desorción es, por regla general, pequeña (inferior al 10%), salvo para recubrimientos de bismuto superiores a 0,20, lo que implica la existencia de un proceso de adsorción competitiva entre el bismuto y el CO. El hecho de que la desorción sea mayor a recubrimientos de bismuto superiores a 0,20 se puede explicar por la existencia de una estructura de adcapa mixta. Con toda probabilidad, existe una estructura de la adcapa que es la más estable. Para conseguir esta estructura, se puede aceptar que sea necesario la desorción de parte del bismuto adsorbido cuando hay un recubrimiento inicialmente alto de este adátomo, siendo éste reemplazado por moléculas de CO.

Como ya se ha indicado en el capítulo III, la relación entre las cargas de oxidación del bismuto y de los estados de adsorción de platino es la siguiente:

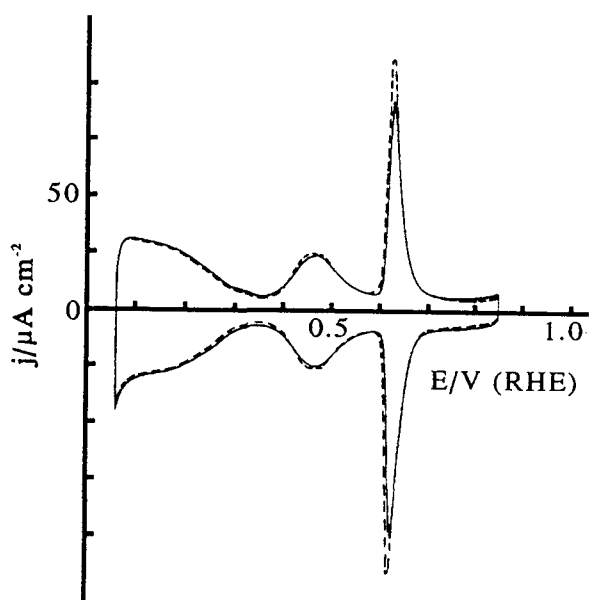


Figura VIII.5. Comparación entre el voltagrama antes de la adsorción de CO (línea discontinua) tras la oxidación de CO (línea continua) para un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,11$ en H_2SO_4 0,5 M.

pequeñas, ya que la diferencia de $Q_{\text{Pt}}^{\text{Bi}} + 3/2 Q_{\text{Bi}}$ con respecto al valor inicial es inferior al 10%.

Estudiando recubrimientos parciales de CO, es decir, que llegan no a bloquear totalmente los sitios de adsorción del platino, se encuentran evidencias adicionales que apoyan la existencia de una adcapa mixta Bi-CO. Se escogieron dos recubrimientos de bismuto distintos para poder comparar su comportamiento, sobre los que se obtuvieron varios recubrimientos de CO variando el tiempo de dosaje. Como la adsorción de CO induce pequeños cambios en las propiedades del electrodo, cada experimento se realizó sobre electrodos de Pt(111) modificados por bismuto recién preparados. Se evitaron recubrimientos de bismuto superiores a 0,20, ya que no son apropiados para estos experimentos por el problema de desorción del bismuto. Los recubrimientos elegidos fueron $\Theta_{\text{Bi}}=0.05\pm 0.01$ y $\Theta_{\text{Bi}}=0.15\pm 0.01$.

En la figura VIII.6 se muestran los perfiles voltamétricos obtenidos para dos recubrimientos de CO diferentes para $\Theta_{\text{Bi}}=0.05$. Si el recubrimiento de CO es bajo (fig VIII.6A), el pico de oxidación del bismuto aparece a 0.625 V y por lo tanto, no existen

$$Q_{\text{Pt}}^{\text{Bi}} + \frac{3}{2} Q_{\text{Bi}} = Q_{\text{Pt}}^{\text{o}} \quad (\text{VIII.1})$$

Sin embargo, tras la oxidación del CO, el valor de Q_{Bi} es menor que el correspondiente al valor de $Q_{\text{Pt}}^{\text{Bi}}$ medido. De forma simultánea, se aprecia un incremento en las corrientes medidas en la región entre 0,7 y 0,85 V. Este comportamiento puede estar debido a la formación de una aleación superficial Bi-Pt que tenga como consecuencia una modificación de las propiedades superficiales del electrodo. En cualquier caso, la formación de aleaciones superficiales está restringida a regiones

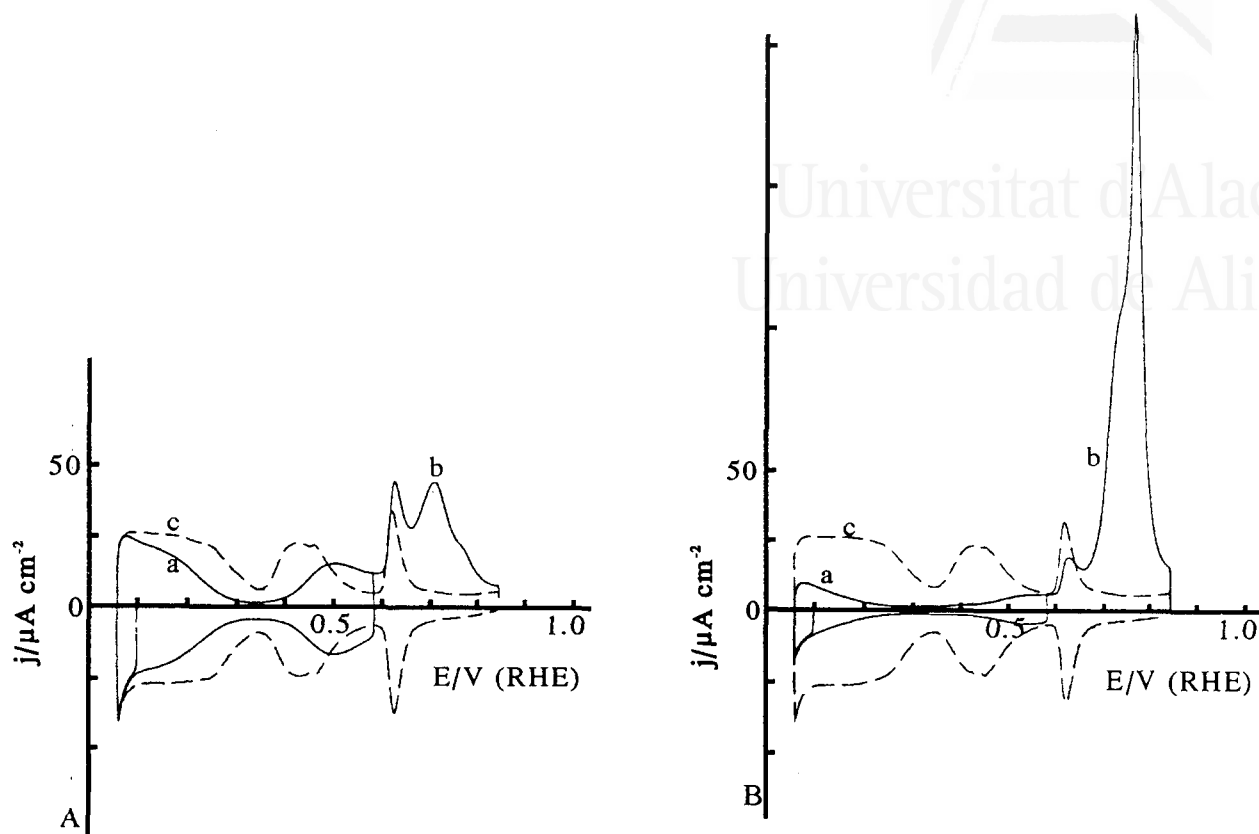


Figura VIII.6. Dos experimentos de oxidación de CO sobre un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,05$ con recubrimientos parciales de CO. **a** estado del electrodo tras al adsorción de CO, **b** oxidación del CO y **c** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

interacciones significativas entre el CO y el bismuto. Esto quiere decir que las moléculas de CO se adsorben preferentemente en sitios alejados de los adátomos de bismuto. De la misma forma que ocurre con electrodos de Pt(111) sin modificar [5], la adsorción de CO a recubrimientos inferiores al máximo da lugar a una disminución del potencial de pico del proceso de oxidación del CO.

Si el recubrimiento de CO aumenta (fig VIII.6B), el pico rédox del bismuto se desplaza a potenciales más altos y la carga medida bajo el pico es inferior a la inicial. Es en este momento cuando las interacciones entre el CO y el bismuto empiezan a ser importantes y la capa mixta comienza su formación. El desplazamiento a potenciales más positivos, sin la completa desaparición del pico rédox, sugiere que la formación de la capa mixta es sólo parcial. Los adátomos de bismuto no están totalmente rodeados por CO, lo que impediría la aparición de un pico de oxidación de los mismos. Sin embargo, el desplazamiento del pico de oxidación del bismuto hacia potenciales más positivos indica la existencia de una interacción atractiva entre las moléculas de CO y

los adátomos de bismuto. En este sentido, estudios teóricos sobre la adsorción de bismuto sobre clusters de platino confirman este hecho [6].

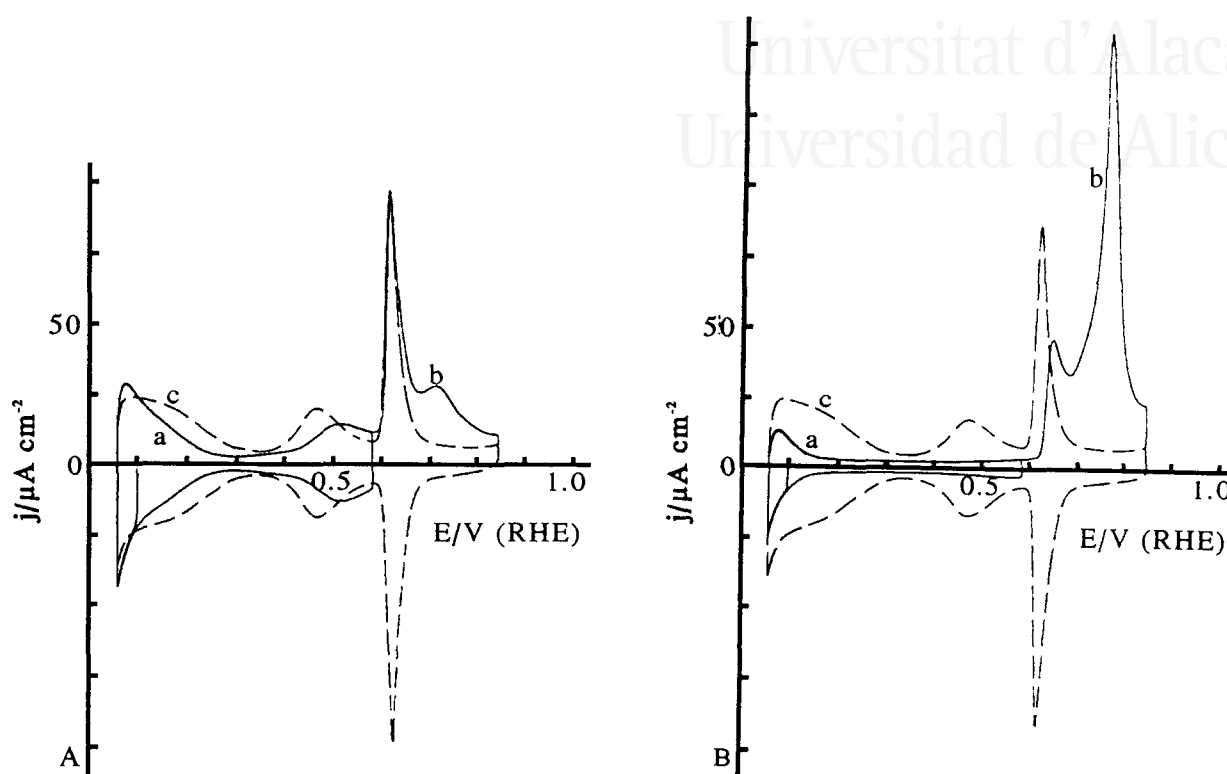


Figura VIII.7. Dos experimentos de oxidación de CO sobre un electrodo Bi-Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,15$ con recubrimientos parciales de CO. a, b y c como en figura VIII.6.

Para un $\Theta_{\text{Bi}}=0,15$, los resultados son similares (fig VIII.7). Las interacciones entre el CO y el bismuto comienzan a ser importantes sólo para recubrimientos de CO cercanos al máximo posible para ese recubrimiento de bismuto. Se puede concluir que la adsorción del CO comienza en sitios que no están próximos a un adátomo de bismuto, para ir situándose, a medida que aumenta el recubrimiento de CO, en los sitios en las proximidades de un adátomo de bismuto, con lo que el pico de oxidación de bismuto comienza a desplazarse. Sólo cuando el recubrimiento de CO es el de saturación para ese recubrimiento de bismuto, el CO ha bloqueado todos los sitios de adsorción cercanos a los adátomos de bismuto, y la oxidación del bismuto superficial ocurre a la vez que la oxidación de CO, a potenciales significativamente más altos.

La existencia de una adcapa mixta Bi-CO también ha sido propuesta al estudiar la influencia del bismuto en la variación de ν_{CO} medido con FTIR in situ con respecto a electrodo de Pt(111) sin modificar [3].

VIII.2. ELECTROCATÁLISIS EN LA OXIDACIÓN DEL CO POR LA PRESENCIA DE BISMUTO ADSORBIDO.

Como se ha señalado en el apartado anterior, la presencia de bismuto sobre la superficie modifica la oxidación de CO y en concreto desplaza el pico voltamétrico principal de oxidación hacia potenciales más negativos. Para estudiar el proceso de electrocatálisis del CO por la presencia del bismuto, se registraron las corrientes transitorias de oxidación obtenidas para un potencial constante. Tras la adsorción de CO, el electrodo se introduce en la célula a un potencial de 0,1 V y se aplica un pulso al potencial de oxidación deseado, registrándose la corriente de oxidación en función del tiempo.

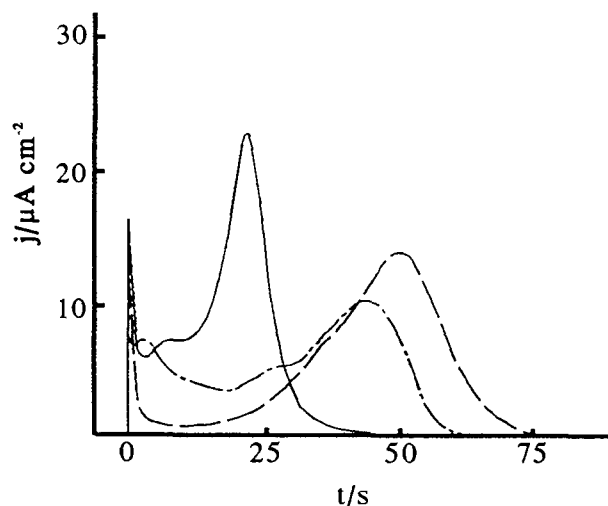


Figura VIII.8. Transitoria de oxidación de CO para un potencial de 0,70 V para $\Theta_{\text{Bi}}=0,10$ y $\Theta_{\text{CO}}=0,56$ (—), $\Theta_{\text{Bi}}=0,00$ y $\Theta_{\text{CO}}=0,70$ (- · - · - · -), y $\Theta_{\text{Bi}}=0,00$ y $\Theta_{\text{CO}}=0,54$ (- - - - -).

La figura VIII.8 muestra los resultados obtenidos para un recubrimiento de saturación de CO ($\Theta_{\text{CO}}=0,70$), para un recubrimiento intermedio de CO ($\Theta_{\text{CO}}=0,54$) sobre electrodos de Pt(111) sin modificar, y para un recubrimiento de saturación de CO ($\Theta_{\text{CO}}=0,56$) para un recubrimiento de bismuto de 0,10. Como se puede observar, la oxidación sobre la superficie de Pt(111) modificada por bismuto es la más rápida.

Es sabido que la oxidación de CO es más rápida cuanto menor es el recubrimiento de CO en superficies de Pt(111) sin modificar [5], pero en este caso el aumento de la velocidad no puede achacarse a la disminución del recubrimiento de CO. De hecho, hay que comparar

recubrimientos de saturación de la superficie, ya que la oxidación del CO ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento [7,8] a partir de la especie suministradora del oxígeno (en este caso el agua) necesario para la oxidación. Si el CO no bloquea totalmente la superficie, existen sitios de adsorción disponibles, a partir de los cuales la oxidación comienza rápidamente. Si no existen estos sitios (bloqueo total de la superficie como estado inicial), el primer paso requerido para la oxidación es crearlos, lo cual está cinéticamente retardado, originando una disminución en la velocidad de oxidación. Se puede observar que, pese a la ausencia de sitios de adsorción libres, que primaría la oxidación del CO en la superficie del electrodo de Pt(111) parcialmente recubierto por CO, la reacción es más rápida en presencia de bismuto adsorbido.

La presencia de un mecanismo de nucleación y crecimiento en el Pt(111) sin modificar se pone de manifiesto en la forma de la transitoria de oxidación. Durante los primeros segundos tras el salto potencioestático, la corriente de oxidación es muy pequeña. Durante este tiempo, se están oxidando las primeras moléculas de CO. Como se trata de una capa compacta, el ataque de las moléculas de agua es difícil y la oxidación está impedida, dando corrientes de oxidación pequeñas. Una vez que se han creado los primeros huecos en la capa de CO, en los cuales está facilitada la adsorción de la molécula de agua, la oxidación del CO transcurre de forma rápida, dando un aumento de corriente en la transitoria. Se puede concluir de todo esto que la etapa determinante en el proceso de oxidación de CO a estos potenciales es la etapa de nucleación.

La comparación de las velocidades de oxidación del CO para distintos electrodos se realizó para distintos potenciales de oxidación. Dependiendo del potencial final elegido se obtuvo un comportamiento distinto en el fenómeno de catálisis. Mientras que para 0,65 V, el incremento de velocidad registrado es del mismo orden que a 0,7 V (con la lógica disminución de velocidad debido al menor potencial), a 0,6 V no se pudo obtener una oxidación significativa del CO tanto para superficies modificadas como para superficies sin modificar. Para un potencial de 0,6 V, el adátomo de bismuto está en su forma reducida, mientras que para potenciales superiores a 0,625 V, el bismuto está oxidado, asociado con oxígeno [4]. La ausencia de efectos catalíticos para potenciales

inferiores a 0.65 V, sugiere que sea necesaria la adsorción de oxígeno sobre el adátomo para iniciar la reacción.

VIII.3. ESTUDIO POR FTIR DE LAS ADCAPAS CO-BI SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) puede ser muy útil a la hora de examinar la influencia del bismuto en las interacciones de la molécula de CO con la superficie del electrodo. Las experiencias FTIR se realizaron en una célula que permite la caracterización de los electrodos modificados antes de la adquisición de los espectros. Como electrolito soporte se utilizó una disolución de H_2SO_4 0,1 M, para evitar daños apreciables en la ventana de CaF_2 . El comportamiento electroquímico de los electrodos fue el mismo que en las disoluciones de H_2SO_4 0,5 M, que ha sido descrito ya en el apartado VIII.1.

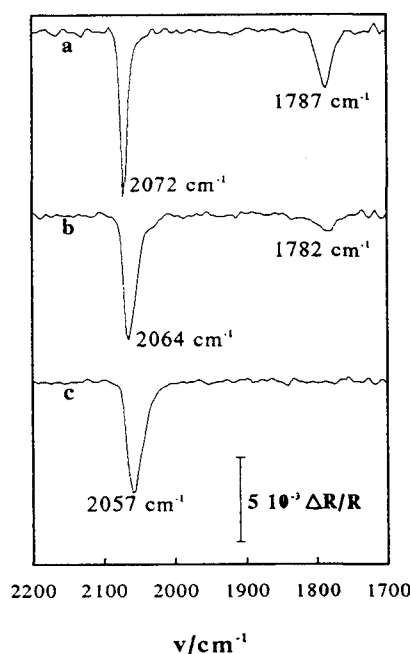


Figura VIII.9. Espectro FTIR para el CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) con a $\Theta_{\text{Bi}}=0,00$, b $\Theta_{\text{Bi}}=0,12$ y c $\Theta_{\text{Bi}}=0,22$ en H_2SO_4 0,1 M.

La figura VIII.9 muestra la comparación de los espectros obtenidos para un electrodo de Pt(111) sin modificar y dos electrodos modificados con recubrimientos distintos de bismuto para un potencial de 0.25 V. La asignación de las bandas de absorción de CO a los distintos tipos de enlace del CO con la superficie únicamente a partir de los datos obtenidos en infrarrojo, puede llevar a interpretaciones erróneas [9]. Se hace necesario, por tanto, recurrir a otras técnicas adicionales para confirmar las asignaciones. En el caso de la adsorción de CO sobre el electrodo de Pt(111), el uso de la estructura de la adcapa de CO obtenida por

STM [10], permite confirmar la primera asignación hecha a cada banda de absorción [11,12]: la banda entre 2000 y 2100 cm^{-1} corresponde al CO lineal, la banda entre 1800 y 1850 cm^{-1} al CO multienlazado y la banda entre 1750 y 1800 cm^{-1} al CO puente.

Como primer efecto de la presencia de bismuto sobre la superficie del electrodo, se puede apreciar el desplazamiento de la banda del CO lineal hacia números de ondas más pequeños. La disminución de la frecuencia de vibración supone que el enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ se ha debilitado. Para explicar este fenómeno que hay suponer un aumento de la retrodonación por parte del platino que hace que el enlace del carbono con la superficie sea más fuerte, y que, por tanto, debilita el enlace $\text{C}\equiv\text{O}$. Como ya se ha expuesto antes, cálculos teóricos indican que un adátomo de bismuto cede 0.207 e^- a la superficie del platino [6]. Al aumentar el nivel de carga de la superficie de platino, ésta puede aumentar la retrodonación necesaria para su enlace con la molécula de CO, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en IR [3].

Otra modificación inducida por la presencia de bismuto es la disminución, hasta su desaparición, de la banda asociada al CO multienlazado. Como se puede ver, para un recubrimiento de bismuto de 0,22, la banda de CO multienlazado ha desaparecido, siendo el CO lineal la única especie presente en la superficie. Un trabajo anterior de Weaver y col. [3] no mostraba la presencia de la banda de CO multienlazado. En su lugar aparecía una banda de CO puente. La diferencia entre ambos trabajos puede radicar en los distintos recubrimientos de CO obtenidos. Estudios de STM asocian la aparición de la banda de CO multienlazado en electrodos sin modificar a la presencia del recubrimiento máximo de CO ($\Theta_{\text{CO}}=0,75$) [10]. Una disminución de este recubrimiento lleva a la desaparición de la banda de CO multienlazado y su sustitución por la banda de CO puente.

Para electrodos de Pt(111) sin modificar, se da, a potenciales superiores a 0,4 V, una transformación de la banda de CO multienlazado en CO puente, de forma paralela a una disminución del recubrimiento de CO [10,11,13]. Esta transformación se puede asociar a la onda de oxidación que aparece a potenciales entre 0,5 y 0,6 V en el voltograma de oxidación del CO (fig. VIII.2). Para electrodos de Pt(111) modificados por

bismuto, la onda de oxidación de CO también aparece, lo que concuerda con la asignación de esta onda a la aparición del CO multienlazado (fig. VIII.1).

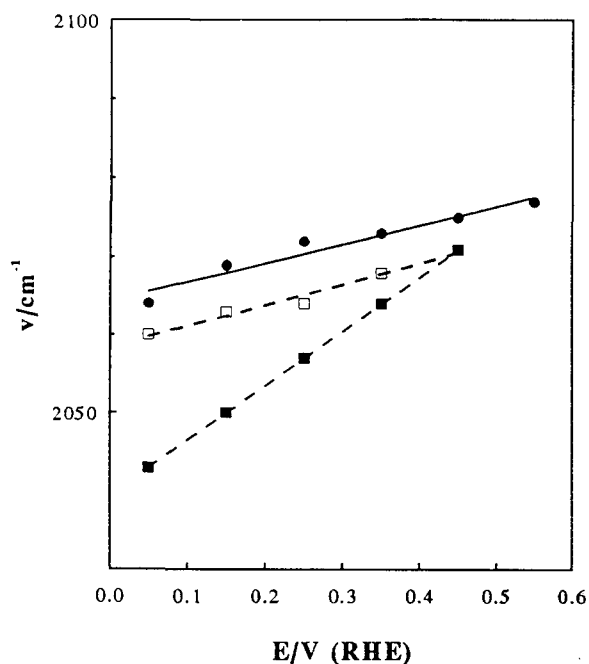


Figura VIII.10. Variación del número de onda de la banda de CO lineal con el potencial para un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,00$ (●), $\Theta_{\text{Bi}}=0,12$ (□) y $\Theta_{\text{Bi}}=0,22$ (■).

reafirma la presencia de un efecto electrónico producido por el bismuto.

Este efecto electrónico también ha sido propuesto en alto vacío por la variación en la relación de poblaciones de las distintas especies de CO con el recubrimiento de bismuto [14]. Sin embargo, hay que destacar las diferentes geometrías de enlace que presenta el CO en sistemas de alto vacío y sistemas electroquímicos. En alto vacío, la especie predominante a recubrimientos bajos de CO es el CO lineal y la adsorción de bismuto lleva a un incremento de las poblaciones de CO puente. Como se ha visto, en sistemas electroquímicos los resultados son los opuestos.

La existencia de un efecto electrónico del bismuto adsorbido sobre la superficie de Pt(111) también ha sido propuesto para explicar la inhibición encontrada en la formación de veneno (CO) a partir de ácido fórmico [1]. En este último caso, la presencia de pequeñas cantidades de bismuto ($\Theta_{\text{Bi}}=0,04$) es capaz de inhibir completamente la

Se sabe que la frecuencia de vibración de las bandas de CO depende del potencial aplicado al electrodo. Así, para el caso de electrodo de Pt(111) sin modificar, la frecuencia de vibración de la banda de CO lineal aumenta 30 cm^{-1} por voltio (fig. VIII.10). Para el caso de un electrodo con un recubrimiento de bismuto de 0,22, esta variación llega a ser de $70 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$. Este aumento del efecto del potencial sobre la posición de la banda supone una distinta interacción entre el CO y su sustrato, en comparación con el Pt(111) sin modificar, lo que

reacción de formación del veneno, como se ha visto en el apartado VI.3. Para la adsorción de CO, el efecto electrónico se manifiesta a recubrimientos significativamente superiores a este último valor. La existencia del efecto electrónico está apoyado por los cálculos hechos para bismuto depositado sobre clusters de platino, en los que se encuentra que el bismuto transfiere $0.2 e^-$ al platino [6].

Una vez conocida la influencia del bismuto en el CO adsorbido se puede explicar el mecanismo de catálisis de CO en electrodos de Pt(111) modificados por bismuto. Un fenómeno de catálisis como el observado en este caso puede ser debido a dos mecanismos distintos: bien se trata de un efecto electrónico en el que la presencia de bismuto modifica la interacción del CO con la superficie de platino, bien el bismuto está actuando como un catalizador bifuncional, transfiriendo grupos OH hasta la molécula de CO.

El efecto electrónico que se ha visto con anterioridad, que afecta la forma de enlace del CO con la superficie del electrodo de Pt(111), no puede ser el causante de la catálisis encontrada. Las medidas de IR in situ demuestran que el efecto electrónico se manifiesta en una disminución de la frecuencia de vibración del enlace C-O en presencia de bismuto adsorbido, con respecto a una superficie de Pt(111) sin modificar. El aumento de la retrodonación implica una estabilización de la molécula de CO sobre la superficie del electrodo y por tanto, en ausencia de otros efectos, debería observarse una oxidación más lenta que en el caso de la superficie de Pt(111) sin modificar. Como se ha visto, hay una catálisis efectiva para el caso de superficies modificadas por bismuto que, por tanto, no puede ser explicada por un efecto electrónico.

En el apartado VIII.1 se ha visto que la oxidación del bismuto y del CO suceden conjuntamente, lo que lleva a pensar que existe una íntima relación entre ellos. Las experiencias de oxidación parcial del CO (fig. VIII.4) indican que el CO se oxida primero en las proximidades de los adátomos de bismuto. Al potencial en el que ocurre la oxidación del CO, el bismuto tiene que estar en su forma oxidada y puede transferir fácilmente el oxígeno necesario para la oxidación del CO. Por tanto, el mecanismo más probable en una catálisis bifuncional.

A pesar de la ausencia de sitios de adsorción libres en el electrodo modificado por bismuto, la oxidación de CO tiene lugar antes que sobre los electrodos de Pt(111) sin modificar parcialmente recubierto por CO. Por consiguiente, tiene que haber otra fuente de oxígeno, distinta de la del agua, que provea el oxígeno necesario para la oxidación. A 0,7 V, el bismuto se encuentra oxidado sobre la superficie de un electrodo de Pt(111). Como ya se ha mencionado, Bi(OH)_2 o BiO , son las especies que con toda probabilidad se encuentran sobre la superficie cuando el bismuto está oxidado. Estas especies son capaces de transferir el oxígeno necesario para la oxidación del CO y son las que actúan como iniciadoras en el proceso de oxidación del CO.

El hecho que a potenciales inferiores a 0,65 V la oxidación del CO no se vea alterada por la presencia del bismuto también indica la necesidad del bismuto oxidado para que la oxidación del CO tenga lugar. A potenciales inferiores a 0.65 V el bismuto está en forma reducida y por consiguiente no puede transferir el oxígeno.

Aceptando la participación del bismuto oxidado en el mecanismo de oxidación del CO se puede explicar el hecho de que en el primer barrido en sentido negativo tras la oxidación del CO el pico de reducción del bismuto sea menor que en los siguientes. Cuando se invierte el sentido del barrido a 0,85 V, las cantidades residuales que quedan de CO son oxidadas a CO_2 por las especies de Bi(II) que se encuentran en la superficie, y reduciéndose éstas a Bi^0 . De esta forma, las cantidades de bismuto que se reducen electroquímicamente en el pico a 0,625 V en el primer barrido tras la oxidación son menores.

VIII.4. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO.

El principal problema a la hora de determinar el recubrimiento de CO de un electrodo es cuantificar la corrección que se ha de aplicar la medida de la carga de oxidación del CO. Para ello, en este trabajo se ha seguido el criterio de corrección descrito en la referencia [2], modificado para tener en cuenta la presencia de adátomos en la superficie.

Junto a la oxidación del CO se van a producir una serie de procesos que también implican una transferencia de carga: carga-descarga de la doble capa, oxidación del bismuto y adsorción de (bi)sulfato responsable de la presencia de los estados inusuales [15,16,17]. Esta suma de procesos, junto con la oxidación del CO, van a dar una carga, q_{CO} , que es la que se determina experimentalmente. Por lo tanto, para poder determinar la carga de neta de oxidación de CO, Q_{CO} , es necesario determinar la carga correspondiente a todos los procesos que ocurren junto a la oxidación del CO.

Para poder relacionar las dos magnitudes Q_{CO} y q_{CO} , se utilizará la siguiente expresión:

$$Q_{CO} = q_{CO} - (Q_f - Q_i) \quad (\text{VIII.2})$$

donde Q_i y Q_f son las cargas transferidas en todos los procesos superficiales (carga de doble capa, oxidación del adátomo...) que han tenido lugar desde antes del principio de la oxidación del CO y tras la oxidación del mismo, respectivamente. Estos términos de corrección suponen que al potencial en el que finaliza la oxidación del CO adsorbido, el electrodo recupera el estado de carga que poseía antes de la adsorción de esta molécula en el mismo valor de potencial. Q_f incluye los términos correspondientes a la carga de doble capa, la carga de oxidación del bismuto adsorbido sobre la superficie y la carga de adsorción de los aniones. Entonces:

$$Q_f = (E_f - E_{pzc}^{Bi})K^{Bi} + Q_{Pt}^{inusual} + Q_{Bi} \quad (\text{VIII.3})$$

donde $(E_f - E_{pzc}^{Bi})K^{Bi}$ es el término capacitativo, E_f es el límite superior de potencial, (para el caso del sistema Bi-Pt(111), 0.85 V), E_{pzc}^{Bi} el potencial de carga cero (pzc) del electrodo modificado por bismuto y K^{Bi} es la capacidad integral de ese electrodo, $Q_{Pt}^{inusual}$ es la carga de adsorción del anión, es decir, la carga de los estados inusuales, y Q_{Bi} es la carga de oxidación del bismuto adsorbido sobre el electrodo.

Q_i tiene dos términos distintos: un término puramente capacitativo, y otro correspondiente a la carga de los estados inusuales que no han sido bloqueados por el CO:

$$Q_i = (E_i - E_{pzc}^{CO})K^{CO} + Q_{Pt}^{inusual,CO} \quad (VIII.4)$$

donde, E_i es el potencial de inicio de la oxidación de CO, E_{pzc}^{CO} es el potencial de carga cero del electrodo recubierto por el CO, K^{CO} es la capacidad de este electrodo, y $Q_{Pt}^{inusual,CO}$ es la carga de los estados inusuales tras la adsorción de CO. Este último término es cero en el caso de el CO se encuentre bloqueando completamente la superficie para ese recubrimiento de bismuto.

Para calcular con exactitud los valores de Q_i y Q_i se requiere conocer los valores del potencial de carga cero para estos electrodos. Valores precisos del potencial de carga cero de los electrodos no se conocen ni siquiera en el caso del electrodo de Pt(111) sin modificar. También es posible hacer una correlación entre función de trabajo y potencial de carga cero, siempre que se conozca la variación de la función de trabajo con la adsorción de agua sobre la superficie [18]. Al no disponerse de estos valores, la estimación del potencial de carga cero ha de basarse en otros métodos.

Ya se ha señalado la íntima relación de entre los estados inusuales y la adsorción de bisulfato. Como el bisulfato es un anión, el potencial de carga cero debe encontrarse cercano al punto donde el bisulfato se desorbe completamente de la superficie. Los únicos datos de isothermas de adsorción de bisulfato obtenidas con radiotrazadores se han realizado para una concentración de 10^{-3} M de H_2SO_4 [19], y muestran una íntima relación entre el perfil de adsorción de los estados inusuales y la isoterma de adsorción. Teniendo en cuenta el desplazamiento de los estados inusuales debido al incremento de la concentración de ácido sulfúrico, el potencial de carga cero debe de estar en torno a 0,3 V. Para los electrodos recubiertos por bismuto, los estados inusuales se desplazan ligeramente hacia potenciales más positivos, pero como criterio general el potencial de carga cero se puede mantener en 0,3 V. A $\Theta_{Bi} > 0,15$, el potencial de carga cero puede que se haya desplazado hasta 0,35 V, y por tanto supone una corrección en exceso de Q_{CO} . Sin embargo, como la capacidad del electrodo disminuye, la diferencia entre suponer $E_{pzc}^{Bi} = 0,3$ V y $E_{pzc}^{Bi} = 0,35$ V está dentro del margen de error experimental. Estudios en ultra alto vacío señalan una disminución de la función de trabajo al aumentar el recubrimiento de bismuto, pero al no conocerse la variación de la misma al adsorber agua, no se puede hacer una correlación directa entre potencial de carga cero y función

de trabajo. Para el electrodo recubierto con CO, el potencia de carga cero se tomará también en 0,3 V.

Usando estos criterios respecto al potencial de carga cero, Q_i se puede calcular midiendo toda la carga transferida (doble capa, estados inusuales y oxidación del bismuto) entre 0,3 V y el potencial final en el voltograma del electrodo de Pt(111) modificado por bismuto en ausencia de CO adsorbido. Como se ha expuesto en la sección anterior, las características del electrodo son ligeramente distintas antes y después de la adsorción y oxidación del CO y por tanto se pueden calcular dos valores distintos de Q_f . Sin embargo, como las modificaciones que sufre el electrodo son consecuencia de la adsorción de CO y no de su oxidación, Q_f se medirá siempre en el voltograma obtenido tras la oxidación del CO, teniendo en cuenta el pico de reducción del bismuto obtenido en el barrido voltamétrico inmediatamente posterior a la oxidación del CO.

Cuando los estados inusuales están presentes tras la adsorción de CO, existe un solapamiento entre éstos y la oxidación de CO (figs. VIII.5 y 6). Para evitar incertidumbres en la separación de ambos procesos, de forma práctica se medirán q_{CO} y Q_i de forma conjunta lo que equivale a decir que se medirá toda la carga de oxidación registrada desde 0,3 hasta el potencial final (zona sombreada en oscuro de la figura VIII.11) y se restará el valor de Q_f (zona sombreada clara de la figura VIII.11).

Una vez determinado Q_{CO} , el recubrimiento de CO, Θ_{CO} , se calcula con la siguiente expresión:

$$\Theta_{CO} = \frac{\frac{1}{2} Q_{CO}}{241} \quad (\text{VIII.5})$$

Usando estas correcciones y suponiendo que en el proceso de oxidación del CO a CO_2 se intercambian dos electrones, se obtiene un valor de $\Theta_{CO}=0,73\pm 0,03$ para el recubrimiento de CO en un electrodo de Pt(111) sin modificar (fig. VIII.2). Usando un microscopio de efecto túnel, Weaver y col. [10] han determinado que el CO presenta una estructura del tipo $(2\times 2)\text{-}3CO$ a potenciales inferiores a 0,5 V sobre electrodos de

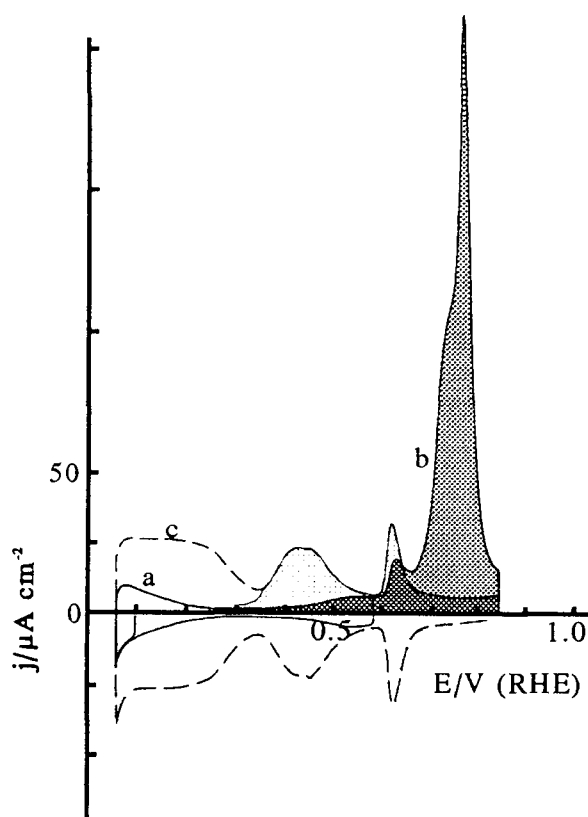


Figura VIII.11. Criterio de medida de $q_{CO}+Q_i$ (zona sombreada oscura) y Q_i (zona sombreada clara) para un electrodo Bi-Pt(111).

CO de 0,67. La concordancia entre los dos valores de recubrimiento apoya la hipótesis de que la onda entre 0,5 y 0,6 V corresponde a la transformación estructural en la adcapa de CO.

De la carga de oxidación de CO también se puede obtener información de cómo está enlazado el CO a la superficie. Para ello se define un nuevo parámetro, n , como el número de electrones implicado en el proceso de oxidación del CO por sitio de adsorción de platino liberado tras la oxidación del CO:

$$n = \frac{Q_{CO}}{Q_{Pt}^{Bi} - Q_{Pt}^{CO}} \quad (\text{VIII.6})$$

donde Q_{Pt}^{Bi} es la carga de adsorción del platino tras la oxidación del CO, y Q_{Pt}^{CO} es la carga de adsorción del platino tras la adsorción del CO. Si el CO estuviese constituido únicamente por CO puente y CO lineal y cada átomo de platino estuviese enlazado a

Pt(111). A esta estructura corresponde un recubrimiento de CO de 0,75. Este valor coincide, dentro del margen de error, con el valor determinado por coulombimetría.

La onda de oxidación que aparece a potenciales entre 0,50 y 0,60 V se ha asociado en el apartado VIII.3 a la transformación de la capa de CO de una estructura $(2 \times 2)\text{-}3\text{CO}$ con $\Theta_{CO}=0,75$ a una estructura $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})\text{R}23,4^\circ$ con $\Theta_{CO}=0,68$ [10,20]. La carga de oxidación comprendida bajo dicha onda es de $30 \mu\text{C cm}^{-2}$ [2], que, restados a la carga total de oxidación neta, proporciona un valor de recubrimiento de

una, y sólo una molécula de CO, se podría obtener la proporción de CO en cada una de las poblaciones a partir de n con la siguiente fórmula [2]:

$$n = \frac{2}{2 - L} \quad (\text{VIII.7})$$

donde L es la fracción del CO linealmente ligado a la superficie. Esta visión es demasiado simplista ya que para recubrimientos de saturación de CO se puede detectar la presencia de CO multienlazado a la superficie del electrodo [11] y en las estructuras propuestas para recubrimientos de saturación hay átomos de platino enlazados a dos moléculas distintas de CO [10]. De todas formas, la ecuación VIII.7 da una idea aproximada de la sensibilidad del parámetro n a la variación de la población de CO lineal y puente. Si la proporción relativa de CO puente a lineal fuera de 1:1, el valor de n obtenido sería de 1,33 mientras que si la única especie fuese CO adsorbido linealmente, el valor de n sería de 2. Por consiguiente, pequeños cambios en la proporción de CO lineal y CO puente hacen variar significativamente el valor de n . Esto permite, a partir de las variaciones de n establecer tendencias en la variación de la proporción relativa de las poblaciones de CO en función del recubrimiento de bismuto. Para el experimento de la figura VIII.2, se obtiene un valor de n de 1,46.

Cuando el CO adsorbido no bloquea totalmente los estados de adsorción del platino, se ha usado un nuevo parámetro, S_b , que se define como la fracción de sitios de adsorción de platino bloqueados por el CO:

$$S_b = 1 - \frac{Q_{Pt}^{CO}}{Q_{Pt}^{Bi}} \quad (\text{VIII.8})$$

VIII.5. EVOLUCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO CON EL RECUBRIMIENTO DE BISMUTO.

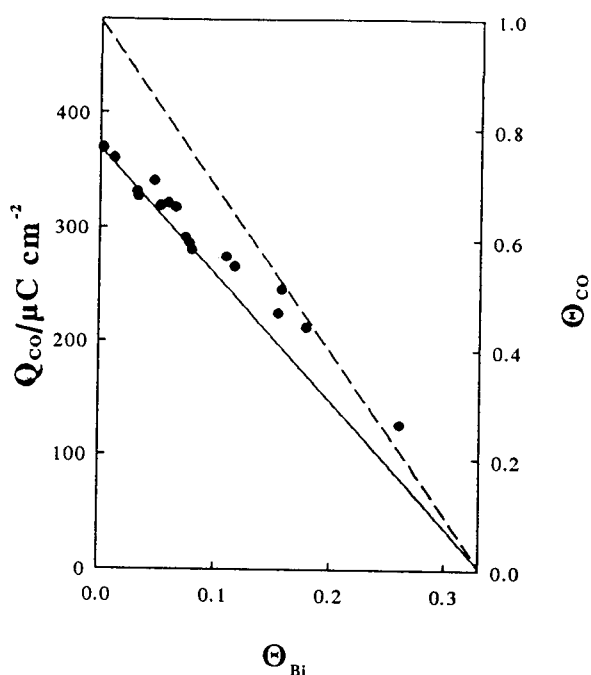


Figura VIII.12. Evolución de Q_{CO} y de Θ_{CO} frente a Θ_{Bi} . Valor similar al encontrado para sistemas electroquímicos.

La presencia de bismuto disminuye el número de sitios disponibles para la adsorción de CO. Si el CO adsorbido mantuviera la misma proporción de CO lineal y puente que el electrodo de Pt(111) sin modificar, se esperaría una disminución lineal de Q_{CO} frente al recubrimiento de bismuto. Este comportamiento está reflejado en la figura VIII.12 por la línea continua. Sobre un electrodo de Pt(111) sin modificar, según disminuye el recubrimiento de CO, la fracción de CO lineal disminuye. Así, si el bismuto adsorbido no ejerciera ninguna influencia electrónica sobre el CO, se esperaría que los puntos se desviarán por debajo de la línea continua.

Como se puede observar, los puntos se desvían justo en el sentido opuesto, hacia recubrimientos mayores de CO, indicando que existe una clara influencia de bismuto adsorbido sobre la forma en que el CO se enlaza a la superficie de platino, favoreciendo la forma lineal. Sobre la figura VIII.12, la línea discontinua representa el recubrimiento

En la figura VIII.12 se han representado los valores de Q_{CO} y Θ_{CO} frente a Θ_{Bi} . Al aumentar el recubrimiento de bismuto el recubrimiento de CO disminuye. Extrapolando el comportamiento observado de los valores de Q_{CO} y de Θ_{CO} con el recubrimiento, se obtiene que para $\Theta_{Bi}=0,33$, no se da la adsorción de CO. Experimentalmente se comprueba que para dicho recubrimiento de bismuto no se observa adsorción de CO, a menos que se desorba parte del bismuto adsorbido. En alto vacío, la adsorción de CO está completamente inhibida para $\Theta_{Bi}=0,38$ [14],

teórico que se obtendría si todo el CO estuviese enlazado de forma lineal sobre el platino y bloquease todos los sitios de adsorción no bloqueados por el bismuto. Como puede observarse, los puntos se aproximan hacia esta recta, especialmente a partir de un recubrimiento de bismuto de 0,15.

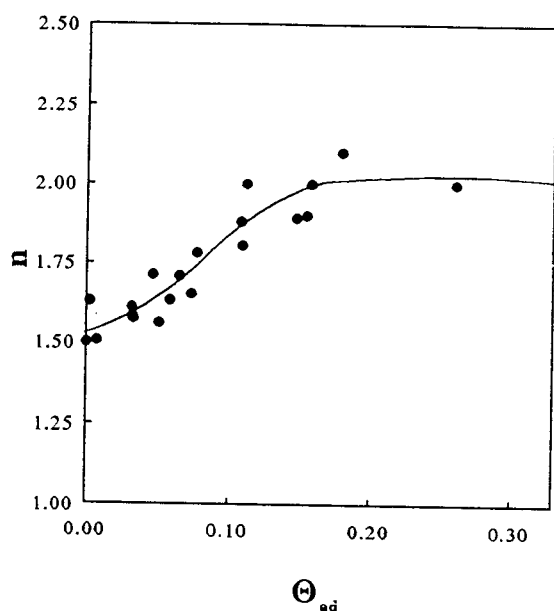


Figura VIII.13. Evolución de n frente a Θ_{Bi} .

100% de CO adsorbido este en la forma lineal. Para estos recubrimientos las medidas de FTIR muestran que el CO lineal es casi la única especie presente en la superficie del electrodo [3].

También es interesante estudiar los efectos de la presencia de bismuto en el recubrimiento y distribución de la población de CO, cuando el recubrimiento de CO no es el de saturación. La figura VIII.14 muestra la evolución de Θ_{CO} y n con S_b para $\Theta_{Bi}=0,05$. Como ocurría en el caso de los recubrimientos de saturación de CO, una relación lineal entre Θ_{CO} y S_b se dará siempre que el CO bloquee el mismo número de sitios de adsorción de platino, independientemente del bloqueo (S_b). Como se puede observar, los datos experimentales reflejan un desvío de la linealidad esperada hacia valores menores de n . Los valores de n tienden a 1 a medida que el valor de S_b disminuye. Como ya se ha discutido, este comportamiento es similar al registrado para los electrodos de

La variación de n frente al recubrimiento de bismuto proporciona una mayor información en este sentido (fig VIII.13). Como ya se ha señalado, para electrodos de Pt(111) sin modificar, y también para aquellos en los que el recubrimiento de bismuto es bajo, el valor de n que se obtiene está en torno a 1,5. De forma paralela al incremento del recubrimiento de bismuto, se da un aumento de los valores de n , hasta alcanzar un valor constante máximo de 2.0 para $\Theta_{Bi}>0,17$. Para obtener un valor de n de 2.0 es necesario que el

Pt(111) sin modificar. El comportamiento descrito aquí concuerda con los resultados experimentales obtenidos por FTIR para recubrimientos bajos de bismuto [3]. Se puede concluir que el efecto electrónico que causan los adátomos de bismuto a recubrimiento bajo sobre la superficie de Pt(111) no afecta de forma significativamente a la configuración de adsorción del CO, mientras que sí afectaría a otro tipo de reacciones, como es la formación de veneno a partir de ácido fórmico.

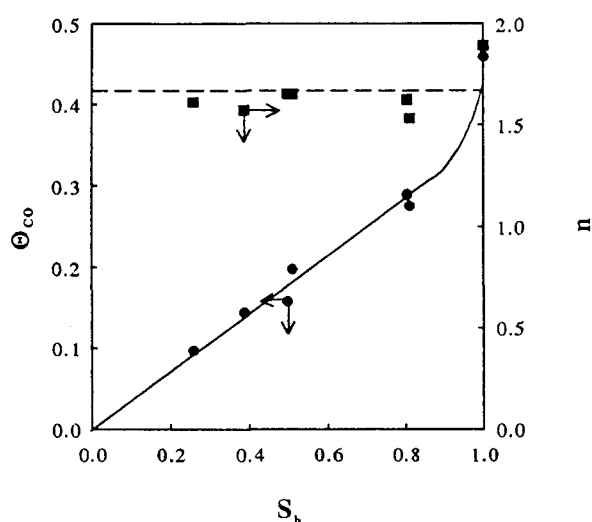


Figura VIII.14. Evolución de Θ_{CO} y n frente a S_b para $\Theta_{Bi}=0,05$.

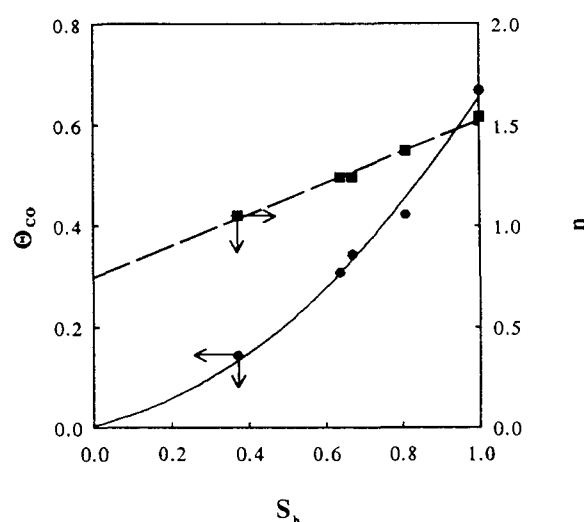


Figura VIII.15. Evolución de Θ_{CO} y n frente a S_b para $\Theta_{Bi}=0,15$.

Por contra, el comportamiento es radicalmente distinto cuando el recubrimiento de bismuto es de 0,15 (fig. VIII.15). La variación de Θ_{CO} con S_b es prácticamente lineal, y se obtiene un valor de n de 1,9 independientemente del valor de S_b , similar al obtenido para recubrimientos de saturación de CO. Eso implica que la presencia de bismuto a este recubrimiento está alterando la forma preferencial de enlace del CO con la superficie de platino, pasando de favorecer la forma puente a recubrimientos bajos de CO, a favorecer la configuración lineal para recubrimientos altos de CO.

VIII.6. CONCLUSIONES.

A modo de resumen de las interacciones del CO adsorbido con los adátomos de bismuto sobre la superficie de Pt(111), se puede decir que existen:

- Unas interacciones laterales entre las moléculas de CO y el bismuto adsorbido. Estas interacciones se ponen en evidencia por el desplazamiento hacia potenciales positivos del pico de oxidación de bismuto adsorbido superficialmente cuando el CO no bloquea totalmente la superficie, o por el solapamiento total de los procesos de oxidación del bismuto y de oxidación del CO, cuando el CO está saturando la superficie. Este tipo de interacciones se manifiestan independientemente del recubrimiento de bismuto, basta que haya moléculas de CO en los alrededores del átomo de bismuto para que sean perceptibles. Este tipo de interacción sugiere la formación de una adcapa mixta Bi-CO.
- Una interacciones electrónicas que hacen variar el modo de enlace del CO adsorbido. Este efecto sólo es importante para recubrimientos de bismuto superiores a 0,10 y hacen que a recubrimientos de bismuto superiores a 0,17 la forma lineal de CO sea prácticamente la única especie presente en la superficie, independientemente del recubrimiento de CO.
- Existe una estabilización de la adsorción del CO inducida por la presencia de bismuto adsorbido.
- Una transferencia de oxígeno desde el bismuto oxidado hacia el CO que cataliza la reacción de oxidación de este último.

VIII.7. REFERENCIAS.

1. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz, J. Electroanal. Chem., 350 (1993) 73.

2. J.M Orts, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 327 (1992) 261.
3. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 241 (1991) 11.
4. J. Clavilier, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 419.
5. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 296 (1990) 191.
6. W.-F. Lin, S.-G. Sun y Z.-W. Tian,
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 1.
7. C. McCallum y D. Pletcher,
J. Electroanal. Chem., 70 (1976) 277.
8. B. Love y J. Lipkowski,
"ACS symp. Series 378", cap. 33, (M.P. Soriga, ed.), Washington 1988.
9. M.E. Davila, M.C. Asensio, D.P. Woodruff, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, J.C. Conesa y A.R. González-Elipe,
Surf. Sci., 311 (1994) 337.
10. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 101 (1994) 1648.
11. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito,
Surf. Sci., 223 (1989) 493.
12. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 92 (1990) 4582.
13. Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi y M. Ito,
Surf. Sci., 242 (1991) 538.
14. M.T. Paffett, C.T. Campbell, R.G. Windham y B.E. Koel,
Surf. Sci., 207 (1984) 274.

15. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 489.
16. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 360 (1993) 325.
17. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 265.
18. S. Trasatti,
Electrochim. Acta 36 (1991) 1659.
19. A. Wieckowski, P. Zelenay y K. Varga,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1247.
20. I. Oda, J. Inukay y M. Ito,
Chem. Phys. Lett., 203 (1993) 99.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO IX.

**ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS
DE Pt(111) MODIFICADOS POR ARSÉNICO.**



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En el capítulo anterior se ha visto que el bismuto ejerce una influencia notable en la adsorción y la oxidación del CO sobre una superficie de Pt(111). En este capítulo, se va a estudiar otro adátomo, el arsénico, cuya diferencia principal con el bismuto es que el proceso redox superficial sobre este electrodo aparece a potenciales más bajos.

IX.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES AS-PT(111).

El arsénico adsorbido sobre los electrodos de Pt(111) también influye en la adsorción y oxidación del CO sobre estas superficies. En la figura IX.1 se muestra un experimento de adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo de Pt(111) modificado por arsénico. Para las superficies As-Pt(111), el CO es capaz de bloquear todos los estados de adsorción del platino que quedaban libres tras la adsorción del adátomo dando un voltograma plano. Entre 0,06 y 0,5 V, la corriente registrada es debida únicamente a procesos de carga/descarga de doble capa, de forma análoga a lo que ocurriría para los electrodos modificados por bismuto.

Lo que más llama la atención cuando se compara el comportamiento electroquímico de estas superficies con respecto a las de Bi-Pt(111) es la gran inestabilidad del arsénico adsorbido frente a la adsorción y/o oxidación del CO. Como se puede observar en la figura IX.1B, existe una diferencia notable entre el voltograma antes de la adsorción de CO y tras la oxidación del mismo. Tras la oxidación del CO, la forma del voltograma sigue siendo la típica de un electrodo de Pt(111) modificado por arsénico, pero se registra una disminución considerable de la carga implicada en el proceso redox

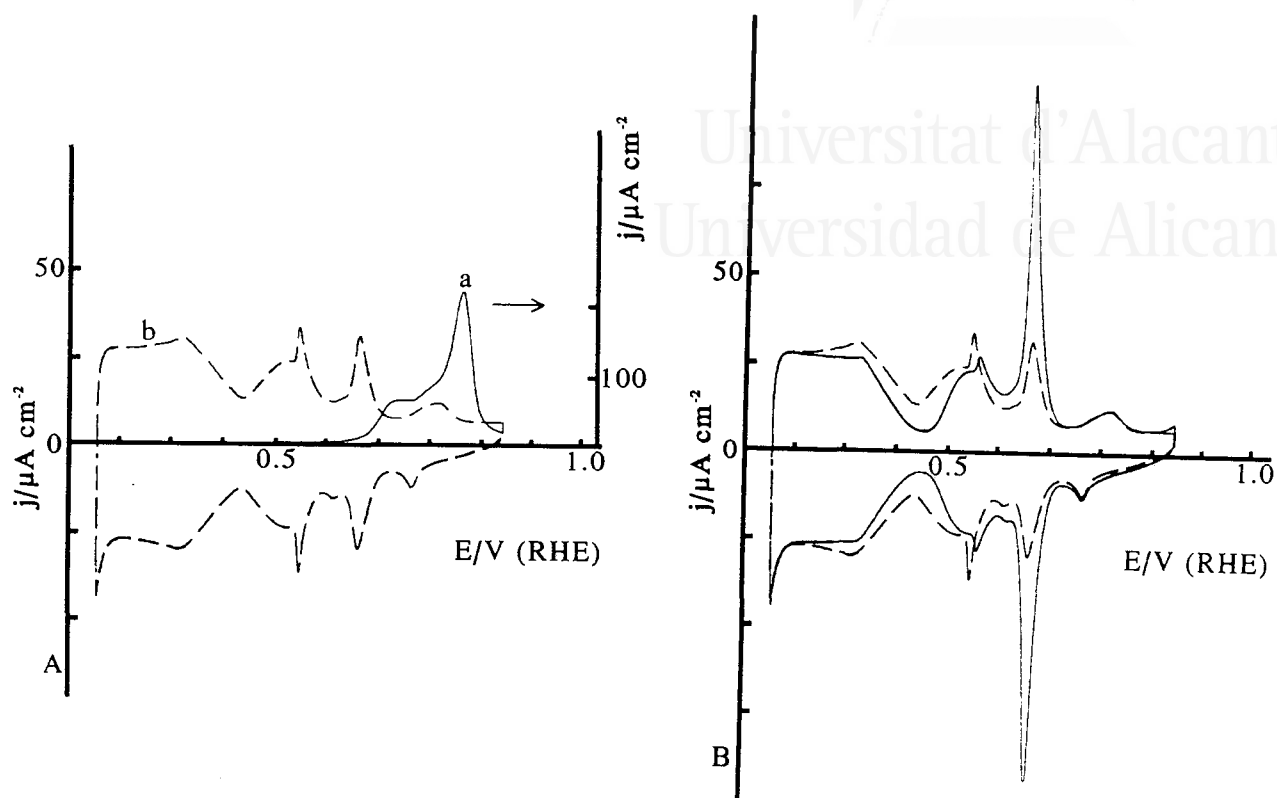


Figura IX.1. (A) Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo As-Pt(111) con $\Theta_{As}=0,05$ en H_2SO_4 0,5 M. a Oxidación del CO adsorbido y b recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO. (B) Comparación del perfil voltamétrico del electrodo As-Pt(111) antes de la adsorción del CO (línea continua) y tras la oxidación del mismo (línea discontinua).

del arsénico. De forma paralela, se da un aumento de la carga de los estados de adsorción del Pt(111). Las cargas de ambos procesos cumplen la relación [1,2]:

$$Q_{Pt}^{As} + Q_{As} = Q_{Pt}^o \quad (IX.1)$$

tanto antes como después de la oxidación del CO. Esto supone un mantenimiento de las propiedades de la adcapa, que excluye cualquier otro proceso distinto a la simple desorción del arsénico para poder explicar los cambios ocurridos tras la oxidación del CO.

Los cambios registrados en la cantidad de arsénico en la superficie tras la oxidación del CO se pueden deber bien a un proceso de adsorción competitiva entre el arsénico y el CO, o bien a una inestabilización del arsénico adsorbido durante el proceso de oxidación del CO que lleve a su disolución. Este último caso parece bastante improbable, ya que la desorción del arsénico no parece depender de la forma en que

la oxidación se produce (variando la velocidad de barrido, mediante un pulso, por oxidación parcial de CO, ...) y sí de la concentración de la disolución de CO y del tiempo de adsorción del mismo. El CO es una molécula que se ha utilizado para desplazar especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo [3,4,5]. Por este motivo, no es de extrañar que tras la adsorción del CO la cantidad de arsénico sobre la superficie haya disminuido. Por ello, todos los recubrimientos de arsénico que se den en el presente capítulo serán los recubrimientos obtenidos tras la adsorción y oxidación del CO, y no los recubrimientos iniciales, ya que los primeros reflejan la concentración superficial real del arsénico en presencia de CO en la superficie.

La existencia de una desorción del arsénico superficial cuando el CO se adsorbe, implica que la energía de adsorción del CO sobre la superficie del Pt(111) es mayor que la energía de adsorción del arsénico. Comparado con el caso del bismuto adsorbido sobre el electrodo de Pt(111) donde la disolución del bismuto por la adsorción competitiva del arsénico es pequeña para $\Theta_{\text{Bi}} < 0,20$, supone que la energía de adsorción del arsénico es menor que la del bismuto.

Como ocurría en el caso de los electrodos modificados por bismuto, el pico de oxidación del arsénico no aparece a su potencial usual (0,57 V), pero en el barrido negativo tras la oxidación del CO se observa el pico de reducción del arsénico (fig. IX.1) (en este caso la carga de reducción es la misma en todos los barridos subsiguientes), y por tanto la oxidación de CO ocurre de forma simultánea con la oxidación del arsénico superficial. La oxidación de ambas especies tiene lugar en un pico a 0,75 V, que presenta una serie de hombros, alguno de los cuales puede ser debido a la oxidación del arsénico.

Se puede intentar resolver el pico de oxidación de arsénico reduciendo la velocidad de barrido a 5 mV s^{-1} , pero, como se ve en la figura IX.2, la forma del pico de oxidación es la misma, con ambos procesos solapados, aunque desplazado hacia potenciales más negativos. Al disminuir la velocidad de barrido, la oxidación comienza prácticamente al mismo potencial en el que se da el inicio de la oxidación del arsénico en ausencia de CO adsorbido sobre la superficie. Esto supone un adelanto notable en

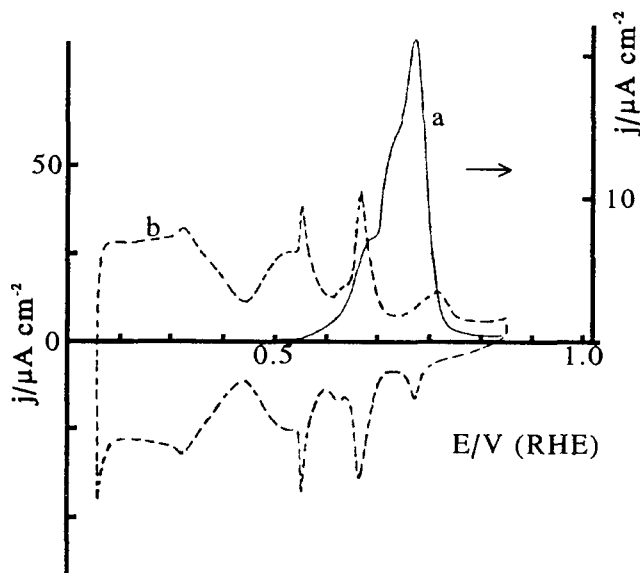


Figura IX.2. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo As-Pt(111) con $\Theta_{As}=0,06$ en H_2SO_4 0,5 M con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . **a** y **b** como en figura IX.1.

la oxidación del CO con respecto a las superficies de Pt(111) sin modificar (fig. VIII.2).

Para el voltagrama de la figura IX.1, el inicio de la oxidación del arsénico está retrasado con respecto a un electrodo libre de CO. La oxidación del arsénico sobre la superficie del electrodo implica la formación de especies oxidadas que contienen oxígeno [1]. Este oxígeno tiene que provenir de moléculas de agua, única especie portadora de oxígeno capaz de cederlo al potencial de oxidación del arsénico (0.57 V), como ocurría en el

caso del bismuto adsorbido. La presencia de CO adsorbido sobre la superficie del electrodo supone un impedimento para la transferencia de oxígeno entre el agua y el adátomo de arsénico, retrasando cinéticamente su oxidación.

Todo lo anterior implica que el pico de oxidación registrado voltaméricamente se debe a la oxidación conjunta de arsénico y CO, en la que complicaciones cinéticas del proceso de oxidación de global dan como resultado un pico con varios hombros. De la misma forma que ocurría con el bismuto y el CO coadsorbidos sobre la superficie del electrodo de Pt(111), todos los datos parecen apuntar hacia la formación de una adcapa mixta, en la que el CO y los adátomos de arsénico estén mezclados microscópicamente. Sin esta formación de una adcapa mixta no se podría explicar la influencia tan importante que tiene el uno sobre el otro en los picos de oxidación. Hay que señalar que, finalmente, el arsénico de esta adcapa mixta será desorbido al aumentar la concentración superficial de CO.

Las experiencias realizadas variando la velocidad de barrido vienen a demostrar que existe una relación íntima entre la oxidación del CO y la oxidación del arsénico. Para estudiarla, se procedió a realizar una serie de experiencias en las que se llevó a cabo una oxidación parcial del CO, usando un potencial superior en el barrido voltamétrico de 0,58 V (fig. IX.3). A ese potencial se inicia la oxidación conjunta del CO y del arsénico. La oxidación del arsénico se puede detectar por la presencia de un pico de oxidación-reducción, que aparece a potenciales más negativos que en el caso de que no haya CO adsorbido en la superficie. Sin embargo la carga medida en el barrido positivo es mayor que la obtenida en el negativo, lo que implica la oxidación irreversible de una especie, que tiene que ser el CO adsorbido sobre la superficie.

En los primeros seis barridos (fig. IX.3A) se observa el desarrollo del pico de oxidación-reducción del arsénico a un potencial de 0,51 V. Este pico comprende una carga menor que la registrada tras la oxidación total del CO (fig. IX.3D). Sin embargo, no se observa un cambio aparente en la zona de potenciales donde aparecen los estados de adsorción del platino, salvo un ligero incremento de la corriente en la zona de inicio de la evolución de hidrógeno. Esto supone que está teniendo lugar una oxidación del CO que no comporta un desbloqueo de los estados de adsorción del platino, sino una descompactación de la adcapa mixta As-CO. En las zonas de la adcapa menos compactas es donde el agua tiene menos impedimento para dar la transferencia de oxígeno necesaria para la oxidación de los adátomos de arsénico, que son los que van a dar lugar a la aparición del pico de oxidación-reducción del arsénico. La aparición del pico a potenciales más negativos que en ausencia del CO supone la existencia de unas interacciones laterales entre las moléculas de CO y el arsénico. Estas interacciones estabilizan la especie de As(III) sobre la superficie frente al As° , o desestabilizan al As° frente al As(III) . La desestabilización del As° por la presencia de CO en la superficie, favorece su disolución cuando se adsorbe CO. El proceso de reducción del arsénico se extiende en un rango de potenciales de unos 150 mV, por lo que la reducción del arsénico está cinéticamente impedida respecto a la oxidación.

Si el electrodo se continúa ciclando entre 0,06 y 0,58 V, el pico rédox de arsénico sigue desarrollándose y desplazando su potencial de pico hacia potenciales más

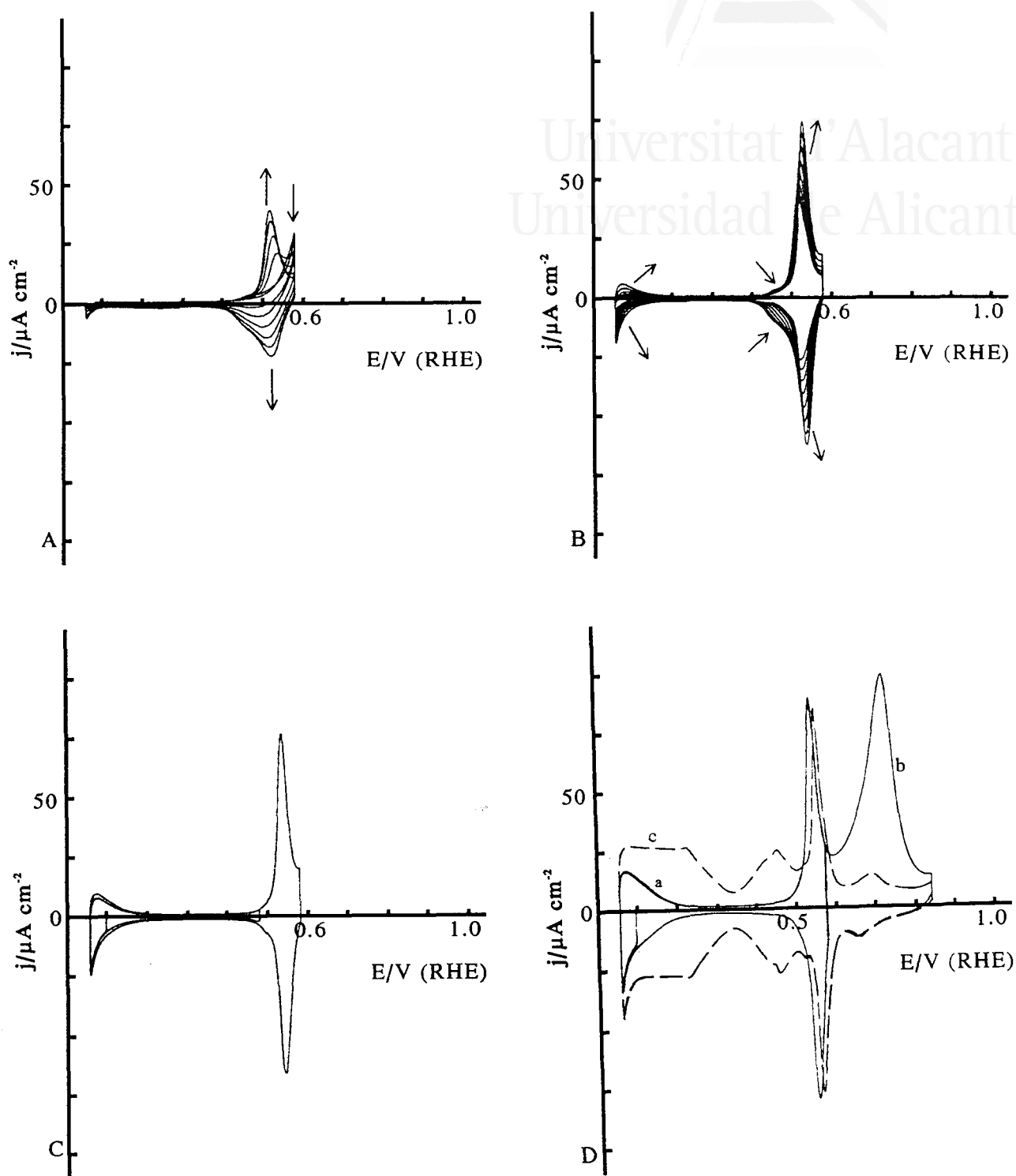


Figura IX.3 Oxidación parcial de CO sobre un electrodo As-Pt(111) con $\Theta_{As}=0,10$ en H_2SO_4 0,5 M. Las flechas marcan la evolución de los voltagramas con el ciclado. (A) Ciclos 1-6, (B) ciclos 7-15, (C) ciclo 16 y (D) ciclo 20 y oxidación total del CO. a y b como en figura IX.1.

positivos, pero todavía inferiores al potencial de pico obtenido en ausencia de CO (0,57 V). El pico de reducción del arsénico es cada vez más simétrico y empiezan a aparecer los estados de adsorción característicos del platino. Si en los seis primeros ciclos, lo que se había conseguido era una descompactación de la adcapa mixta, tras el sexto barrido, empieza la creación de sitios de platino libres. Esto supone una disminución de las interacciones entre las moléculas de CO y los átomos de arsénico que resultan en un desplazamiento del pico de oxidación del arsénico hacia potenciales más positivos y más cercanos al usual. La simetría del pico de oxidación-reducción del arsénico (fig. IX.3C) implica la existencia de un entorno similar para los adátomos de arsénico. La existencia de zonas donde la adcapa As-CO sea más compacta que en otras, o donde no se hayan creado sitios de adsorción del platino, supondría la existencia de distintas interacciones entre el arsénico y el CO. Esto daría como resultado un pico de oxidación del arsénico ancho y probablemente desdoblado, como reflejo de los distintos potenciales de oxidación del arsénico según el recubrimiento local de CO (véase figura IX.5).

Tras el vigésimo ciclo de oxidación, existe una cantidad apreciable de sitios de adsorción de platino y el potencial de pico aparece casi a los mismos potenciales en el electrodo libre de CO. En este momento las interacciones entre el CO y el arsénico comienzan a ser débiles y la oxidación del CO se ralentiza (el incremento de los estados de adsorción del platino de un ciclo a otro es muy pequeña). El pico de oxidación-reducción de arsénico presenta la misma carga que tendrá tras la oxidación total del CO, por lo que no existe ningún impedimento para la transferencia de oxígeno entre el agua y los adátomos de arsénico. La oxidación total del CO que todavía queda en la superficie da lugar al típico voltograma de un electrodo de Pt(111) con arsénico en la superficie. Este resultado está de acuerdo con la hipótesis de que la oxidación tiene lugar durante la adsorción del CO y no durante su oxidación.

El desplazamiento del pico redox del adátomo hacia potenciales negativos en presencia de CO supone la existencia de unas interacciones repulsivas CO-As. Normalmente las interacciones repulsivas tienden a formar adcapas con dominios

segregados y no adcapas mixtas. Se hace necesario reexaminar de nuevo la posible formación de una adcapa mixta.

Cuando sobre un electrodo previamente modificado por arsénico se adsorbe CO, se pueden formar tres adcapas distintas: una adcapa mixta As-CO, una adcapa con dominios segregados y una adcapa de CO únicamente. Vista la fuerte desorción de arsénico en presencia de CO, la estructura más estable de las tres posibles es la adcapa de CO. Para la formación de la adcapa con sólo CO, la interacción dominante es la sustitución de los adátomos de arsénico por moléculas de CO adsorbido, gracias a las fuerzas repulsivas que existen entre ambos. Existe por tanto una tendencia del CO a reemplazar todo el arsénico presente en la superficie del electrodo. Partiendo de un electrodo recubierto con arsénico, el CO se irá adsorbiendo primeramente en los sitios de platino libres, para posteriormente ir desplazando al arsénico y ocupando su lugar. Con el tiempo suficiente, el CO puede desplazar totalmente al arsénico de la superficie del electrodo. Si no se desplaza todo el arsénico, porque la disolución de CO no ha estado en contacto con la superficie el tiempo suficiente, el arsénico presente en la adcapa se mantiene en una disposición que es similar a la inicial pero con un recubrimiento menor. Se puede suponer que el arsénico a recubrimientos bajos está uniformemente distribuido por la superficie del electrodo, sin que haya formación de islas. Por tanto al adsorber el CO y reemplazar parcialmente los adátomos de arsénico la adcapa adquiere una configuración de adcapa mixta.

Se pueden obtener recubrimientos parciales de CO, bien por oxidación parcial de CO a partir de un recubrimiento de saturación (fig IX.3), bien por adsorción parcial directa. Las experiencias de adsorción parcial de CO sobre superficies As-Pt(111) proporcionan resultados similares a los anteriores (fig. IX.4). Cuando se tiene un recubrimiento de CO bajo (fig. IX.4B), el desplazamiento del pico de oxidación de arsénico hacia potenciales negativos es pequeño, y la carga de su proceso de oxidación es la misma que se encuentra tras la oxidación completa del CO. Aparentemente, la carga bajo el pico de oxidación del arsénico es mayor, pero hay que tener en cuenta que el recubrimiento parcial de CO ha desplazado los estados de adsorción inusuales del platino hacia potenciales mas positivos, solapándose con el pico de oxidación del

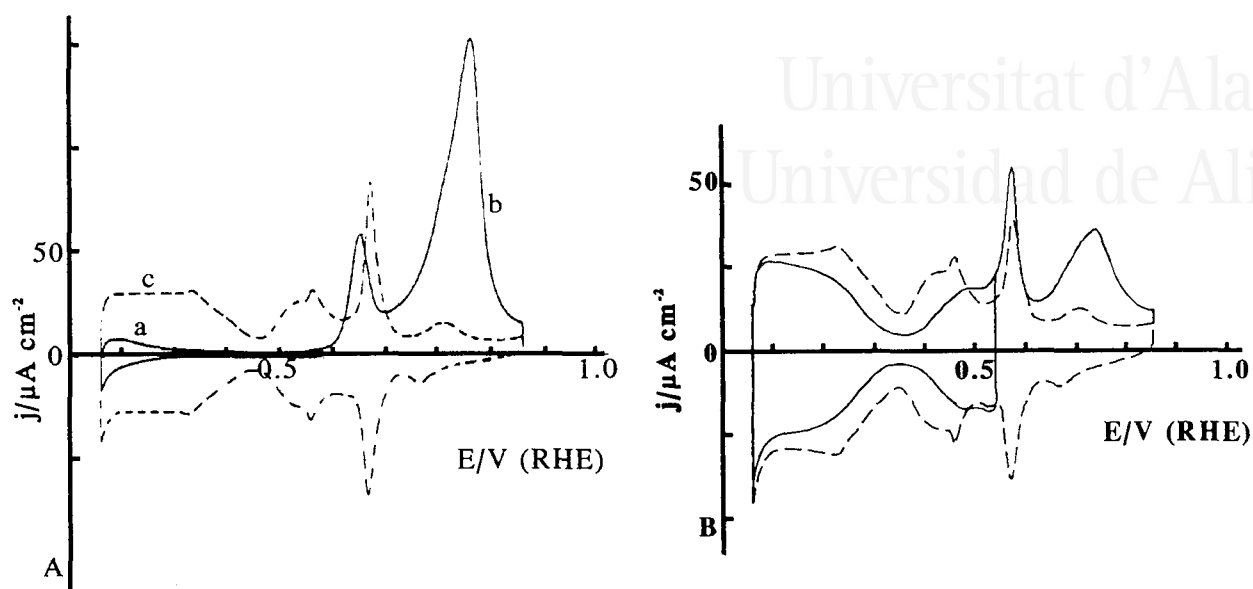


Figura IX.4. Dos experimentos de oxidación de CO sobre un electrodo As-Pt(111) con $\Theta_{As}=0,05$ con recubrimientos parciales de CO. **a** estado del electrodo tras al adsorción de CO, **b** oxidación del CO y **c** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

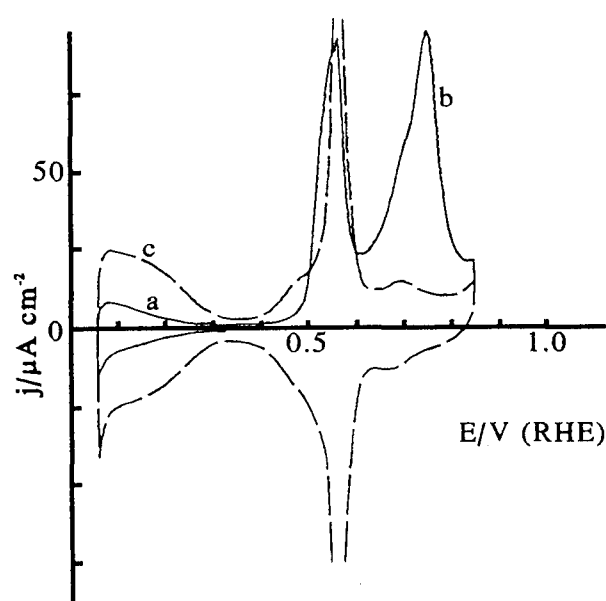


Figura IX.5. Experimento de oxidación de CO sobre un electrodo As-Pt(111) con $\Theta_{As}=0,15$ con un recubrimiento parciales de CO. **a**, **b** y **c** como en figura IX.4.

arsénico. Si el recubrimiento de CO aumenta (fig. IX.4A), el pico de oxidación del arsénico se desplaza hacia potenciales más negativos y comprende menos carga que tras la oxidación del CO, ya que parte de los adátomos de arsénico están totalmente rodeados por CO, lo que, como ya se ha visto, retarda cinéticamente su oxidación.

Hay que señalar que la desorción de arsénico por la adsorción de CO, cuando el recubrimiento de CO no es el de saturación, es pequeña y en algunos casos despreciable (confirmando el hecho de que la desorción

del arsénico tiene sólo lugar durante el proceso de adsorción de CO). Por este motivo, se han podido obtener recubrimientos de CO parciales para electrodos de Pt(111) con recubrimientos altos de arsénico (fig. IX.5). En este caso, el pico de oxidación del arsénico está desdoblado en dos, dando un pico al potencial usual, correspondiente a zonas donde el recubrimiento de CO sea bajo y otro desplazado a potenciales más negativos, de zonas donde el recubrimiento de CO sea mayor.

IX.2. ELECTROCATÁLISIS EN LA OXIDACIÓN DEL CO POR LA PRESENCIA DE ARSÉNICO ADSORBIDO. COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL BISMUTO.

En el apartado IX.1 se ha detectado un desplazamiento hacia potenciales negativos de la oxidación del CO en presencia de arsénico. De manera análoga a lo realizado para las superficies de Bi-Pt(111), se va a proceder al registro de las transitorias de oxidación del CO en presencia de arsénico irreversiblemente adsorbido, para estudiar la catálisis esta reacción. La comparación de los resultados obtenidos para la oxidación del CO a un potencial de 0,70 V para un electrodo de Pt(111) modificado por arsénico (fig. IX.6A) y para un electrodo modificado por bismuto, y dos electrodos sin modificar con distintos recubrimientos de CO (fig IX.6B) muestran que el incremento en la velocidad de reacción debida a la presencia de arsénico en la superficie es espectacular. En concreto, la oxidación total del CO llega a ser 8 veces más rápida en presencia de arsénico que para un electrodo sin modificar y 5 veces más rápida que para un electrodo modificado por bismuto.

Dadas la semejanzas en el comportamiento electroquímico de los electrodos modificados por arsénico con los modificados por bismuto, el mecanismo catalítico por el cual actúa el arsénico debe de ser una transferencia de oxígeno. Esta transferencia tiene lugar desde el adátomo, que se encuentra oxidado al potencial al que se registra la transitoria, al CO. Cuando el arsénico adsorbido superficialmente se oxida, se forma una especie del tipo As_2O_3 o algún hidróxido derivado de esta especie [1], que puede ceder fácilmente oxígeno necesario en la oxidación del CO. Se puede comprobar

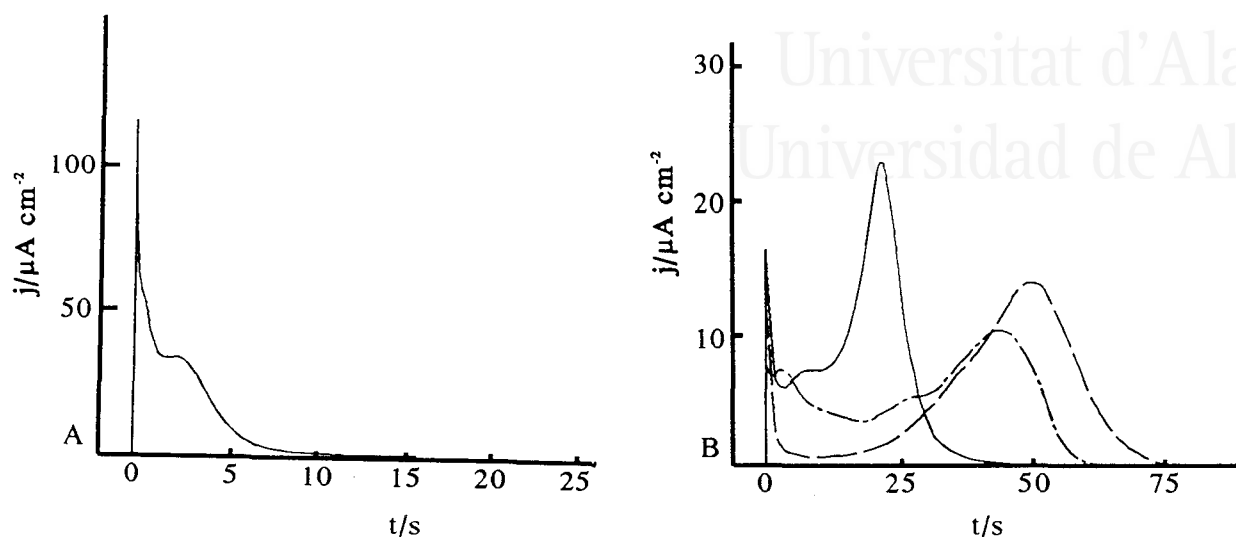


Figura IX.6. Transitoria de oxidación de CO para un potencial de 0,70 V para (A) $\Theta_{As}=0,04$ y $\Theta_{CO}=0,68$, y (B) $\Theta_{Bi}=0,10$ y $\Theta_{CO}=0,56$ (—), $\Theta_{Bi}=0,00$ y $\Theta_{CO}=0,70$ (- · - · - · -), y $\Theta_{Bi}=0,00$ y $\Theta_{CO}=0,54$ (- - - -).

experimentalmente que a potenciales inferiores a 0,55 V, donde todos los adátomos de arsénico están en su forma reducida, no se produce la oxidación del CO.

Al realizar la comparación con bismuto, hay que tener en cuenta el distinto potencial de oxidación del arsénico y del bismuto adsorbidos sobre el electrodo de Pt(111). El arsénico se oxida 50 mV antes que el bismuto y por tanto la transferencia efectiva del oxígeno puede empezar 50 mV antes para el arsénico. Es posible que la diferencia en la catálisis de un adátomo a otro sea simplemente el reflejo de esta diferencia de potenciales de oxidación de uno respecto al otro. Para comprobarlo se realizaron dos transitorias; una para un electrodo modificado por arsénico a 0,60 V y otra para un electrodo modificado por bismuto a un potencial 50 mV más positivo que el anterior, es decir a 0,65 V. La figura IX.7 demuestra que la diferencia en catálisis de los dos adátomos depende no sólo del potencial de oxidación sino también de aspectos intrínsecos a la naturaleza del adátomo: en presencia de arsénico la oxidación es más rápida. Estudiando la catálisis del CO en electrodos policristalinos se encontró que el arsénico era también más efectivo en la oxidación del CO a CO₂ que el bismuto [6].

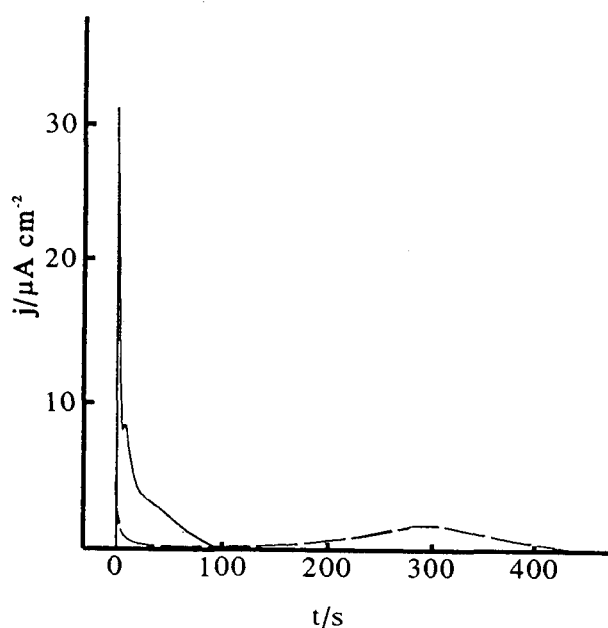


Figura IX.7. Transitoria de oxidación de CO para un potencial de 0,60 V para $\Theta_{As}=0,04$ y $\Theta_{CO}=0,68$ (—) y para un potencial de 0,65 V para $\Theta_{As}=0,08$ y $\Theta_{CO}=0,59$ (- - - -).

Una vez que se ha determinado la participación de la forma oxidada del arsénico en el mecanismo de oxidación del CO se puede establecer un mecanismo de oxidación de esta molécula, usando el experimento de oxidación parcial del CO (fig IX.3). Como el inicio de la oxidación del CO está marcado por la presencia de arsénico oxidado sobre la superficie del electrodo, la oxidación del CO tiene que iniciarse por las moléculas de CO próximas a un adátomo de arsénico. La oxidación de las primeras moléculas de CO, no produce una liberación efectiva de sitios de platino libres, sino una descompactación de la capa. Para que se mantengan todos los estados de adsorción de platino bloqueados, disminuyendo el recubrimiento de CO, tiene que haber una transformación de CO lineal en puente. Esta capa menos compacta permite una mejor oxidación del arsénico y el pico de oxidación-reducción comienza a ser visible, aunque desplazado hacia potenciales más negativos, por los fuertes efectos laterales entre el arsénico y el CO.

Llegados al punto en el que la adcapa mixta es menos compacta, la oxidación se sigue produciendo en las proximidades de los adátomos, liberando los sitios de adsorción de platino más cercanos al adátomo. Al encontrarse el CO más alejado del arsénico, los efectos laterales entre ambos son menores y el pico de oxidación-reducción del arsénico se desplaza hacia potenciales más próximos al potencial habitual. Una vez que parte de la superficie ha sido parcialmente desbloqueada, la oxidación puede continuar bien por efecto del arsénico, o por la transferencia de oxígeno a partir de una molécula de agua adsorbida sobre la superficie libre. El hecho de que la catálisis siga siendo efectiva incluso a recubrimientos bajos de arsénico y la ausencia de diferencias voltamétricas entre electrodos con distintos recubrimientos de arsénico, indica que la

participación del agua en el mecanismo de oxidación o bien es poco importante o se produce a la misma velocidad que la del arsénico. Si se compara los resultados obtenidos para un recubrimiento parcial de CO en un electrodo de Pt(111) sin modificar, en el que existen sitios de adsorción de platino no bloqueados y la oxidación ocurre únicamente por medio de transferencia de oxígeno por parte de moléculas de agua adsorbidas, se observa que la oxidación es mucho más lenta que en caso de un electrodo modificado por arsénico (fig. IX.7). Se puede concluir que la oxidación del CO en electrodo modificado por arsénico sucede mayoritariamente por transferencia de oxígeno desde un adátomo de arsénico.

IX.3. ESTUDIO POR FTIR DE LAS ADCAPAS CO-AS SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111).

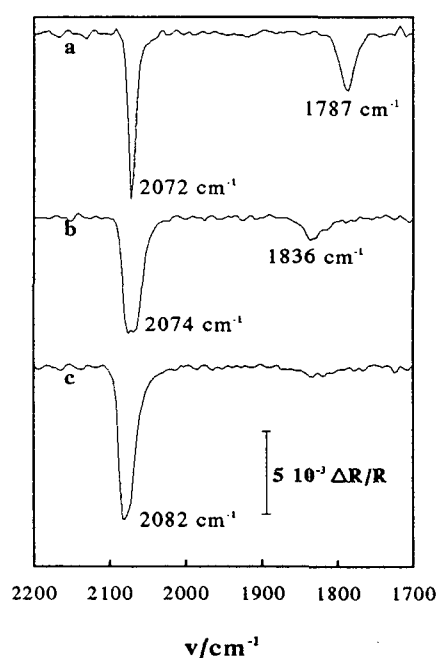


Figura IX.8. Espectro FTIR del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) con **a** $\Theta_{As}=0,00$, **b** $\Theta_{As}=0,06$ y **c** $\Theta_{As}=0,17$ en H_2SO_4 0,1 M.

Como en el caso de los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto, la información proporcionada por la espectroscopía infrarroja es muy útil a la hora de explicar la intervención del arsénico en el mecanismo catalítico de oxidación del CO. El proceso de toma de espectros es el mismo que en caso anterior (véase apartado IV.5), usando H_2SO_4 0,1 M como electrolito soporte.

Como se observa en la figura IX.8, la influencia del arsénico en la posición de las bandas del CO es totalmente distinta a la encontrada para el

bismuto. Al aumentar el recubrimiento de arsénico, la banda correspondiente al CO lineal se desplaza hacia números de onda mayores que en el caso del electrodo de

Pt(111) sin modificar. Esto supone que el enlace $C\equiv O$, responsable de esta banda, es energéticamente más fuerte que cuando el arsénico no está presente en la superficie. Siguiendo un razonamiento análogo al realizado en el punto VIII.3, el fortalecimiento del enlace $C\equiv O$, se debe a que el arsénico retira carga de la superficie de platino, disminuyendo la retrodonación de la superficie a la molécula de CO. La desestabilización de la molécula de CO por la presencia de arsénico adsorbido en la superficie del electrodo está de acuerdo con las interacciones repulsivas detectadas entre el arsénico y el CO que provocaban un desplazamiento del pico rédox del arsénico hacia potenciales más negativos en presencia de CO.

Otra diferencia importante encontrada con los electrodos modificados por bismuto es la ausencia de la banda de CO multienlazado y la aparición de la banda de CO puente. De forma análoga, la onda de oxidación del CO entre 0,50-0,60 V asociada a la oxidación de estructuras compactas de CO, no fue detectada en los perfiles voltamétricos de oxidación (fig. IX.1A). De aquí se deduce que las estructuras de CO formadas en presencia de arsénico son menos compactas que en su ausencia. Es lógico pensar que si el arsénico hace menos favorable la adsorción de CO, las estructuras que se formen sean menos compactas que cuando el arsénico no está presente en la superficie.

La banda de CO puente también evoluciona con el recubrimiento de arsénico. Al aumentar el recubrimiento de arsénico la banda disminuye de forma más rápida que lo hace la banda de CO lineal, para llegar a recubrimientos de arsénico de 0,17, para los cuales prácticamente todo el CO está constituido por CO lineal.

La posición de las bandas también evoluciona con el potencial del electrodo al que se ha registrado el espectro (fig. IX.9). La dependencia de la banda de CO lineal con el potencial es de $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, la misma que la encontrada para electrodos de Pt(111) sin modificar. Sin embargo, la presencia de un efecto electrónico es claro, ya que la posición de la banda se desplaza hacia números de onda mayores. Un efecto electrónico del arsénico también ha sido detectado en la adsorción disociativa del ácido fórmico [7].

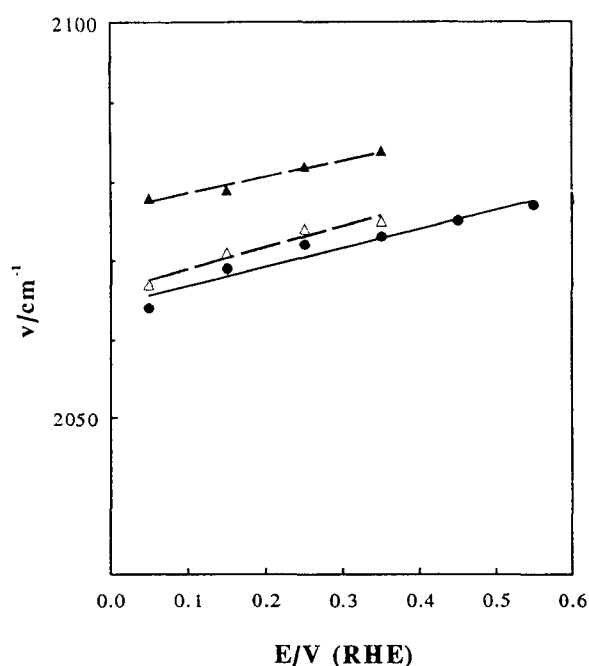


Figura IX.9. Variación del número de onda de la banda de CO lineal con el potencial para un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{As}=0,00$ (\bullet), $\Theta_{As}=0,06$ (Δ) y $\Theta_{As}=0,17$ (\blacktriangle).

hace que la molécula de CO adsorbida sobre la superficie sea menos estable, y por tanto su oxidación sea más fácil. La combinación de estos dos efectos hace que la oxidación del CO sea más rápida en el caso de electrodos de Pt(111) modificados por arsénico que los modificados por bismuto.

Con los datos obtenidos por la espectroscopía FTIR, se puede explicar la diferencia en la velocidad de oxidación del CO cuando el bismuto y el arsénico están presentes. Para el bismuto, su presencia en la superficie estabiliza la adsorción de CO y el mecanismo se puede explicar por una transferencia de oxígeno al CO por parte del bismuto. Para el arsénico, el mecanismo principal de la catálisis sigue siendo el mismo, una transferencia de oxígeno del arsénico oxidado hacia la molécula de CO. Sin embargo en este caso, el efecto electrónico del arsénico

IX.4. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO.

Para calcular los recubrimientos de CO para los electrodos de Pt(111) modificados por arsénico se va a seguir exactamente el mismo procedimiento descrito en el apartado VIII.4, utilizado en las superficies de Pt(111) modificadas por bismuto. Formalmente no existe ninguna diferencia a la hora de calcular los recubrimientos, ya que en ambos casos junto con la oxidación del CO se da el proceso de oxidación del arsénico, de adsorción de las especies que corresponden a los estados inusuales y un proceso de carga de doble capa. Los criterios de medida y de pzc serán los mismos que

los de la figura VIII.11, que se ha comprobado que dan resultados concordantes con los obtenidos independientemente por otras técnicas in situ [8].

IX.5. EVOLUCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO CON EL RECUBRIMIENTO DE ARSÉNICO.

Debido a la desorción de arsénico cuando se adsorbe CO, el estudio se ha limitado a recubrimientos de arsénico inferiores a 0,10. Todos los experimentos realizados en los que se intentó obtener recubrimientos de saturación de CO con recubrimientos altos de arsénico ($\Theta_{As} > 0,10$), obtenidos con tiempos de adsorción de CO pequeños, dieron resultados en los que los valores de n obtenidos eran muy superiores a 2, el valor máximo que se puede esperar para este proceso. Probablemente, en estos casos, debido al corto tiempo de adsorción de CO (menor de 5'') no se ha alcanzado un equilibrio en la adcapa, y arsénico que ha sido desplazado por el CO se mantiene todavía en las proximidades de electrodo, en forma de As(III) o con un estado de oxidación superior. Una vez oxidado el CO, el arsénico se vuelve a readsorber espontáneamente al límite superior de potenciales en forma de As(III) que posteriormente se reduce a 0,57 V. De esta forma, se obtiene un estado final con un recubrimiento de arsénico mayor del que existía en presencia de CO y por ende, un menor número de sitios de platino libres. Parte de los sitios que habían sido liberados por el CO se ven bloqueados nuevamente por el arsénico readsorbido. Este menor número de sitios desbloqueados de los que en realidad ha liberado el CO, proporciona valores de n anormalmente altos, y que no se corresponden con la forma de enlace de CO sobre la superficie.

Con esta limitación presente, se estudió la evolución de la carga de oxidación de CO y el recubrimiento del mismo con el recubrimiento de arsénico (fig IX.10). Como se observa, se puede ajustar una línea recta a los puntos experimentales. Esta línea extrapolada a $Q_{CO}=0$ indica el valor de recubrimiento para el cual la adsorción de CO estaría totalmente inhibida, si el arsénico no se desorbiera por efecto del CO. El valor obtenido ($\Theta_{As}=0,35$) es muy próximo al valor para el cual todos los sitios de adsorción

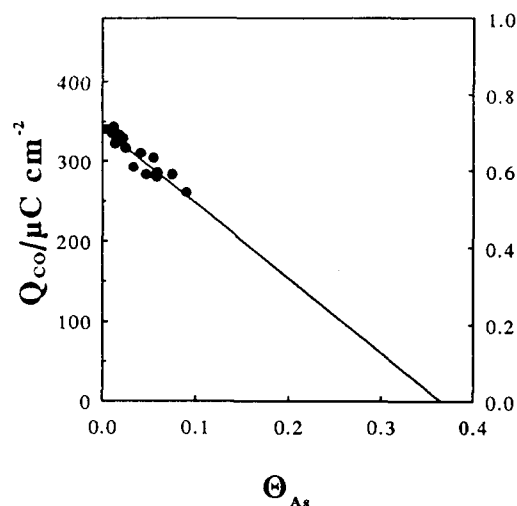


Figura IX.10. Evolución de Q_{CO} y de Θ_{CO} frente a Θ_{As} .

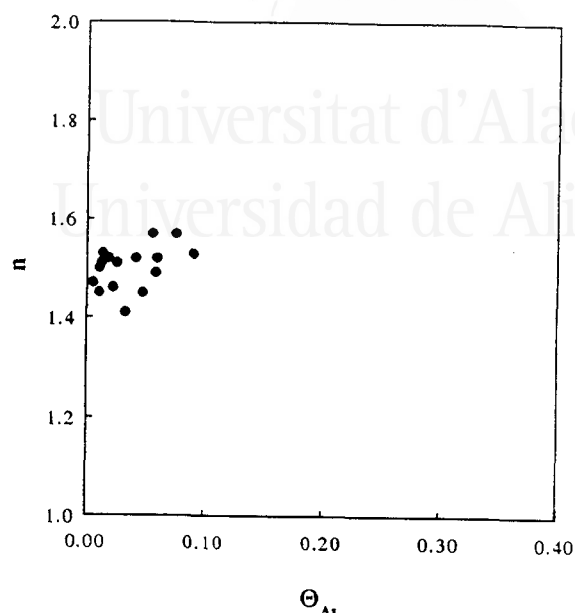


Figura IX.11. Evolución de n frente a Θ_{As} .

del electrodo de Pt(111) han sido bloqueados por los adátomos de arsénico. Esto implica la necesidad de átomos de platino libre para que se produzca la adsorción de CO sobre la superficie.

En el capítulo anterior se relacionó el comportamiento lineal de los valores de Q_{CO} frente a Θ_{ad} con el mantenimiento de las poblaciones relativas de CO lineal y puente y, como consecuencia de esto, con un valor de n constante. La comprobación experimental para el caso del arsénico se da en la figura IX.11. Comparando los resultados obtenidos con los espectros de FTIR se puede entender el porqué del mantenimiento del valor de n . Por una parte, se tiene que al modificar el electrodo con arsénico se forman estructuras menos compactas de CO que en el caso de electrodos sin modificar o cuando se añade bismuto a la superficie del electrodo. Este efecto por sí solo, haría disminuir el valor de n , o lo que es lo mismo desplazar los valores de recubrimiento de CO por debajo de la línea continua de la figura IX.11. Por otra parte, al aumentar el recubrimiento de arsénico la banda de CO puente disminuye proporcionalmente más que la banda de CO lineal, con lo que los valores de n tenderían a aumentar. El resultado combinado de los dos efectos anteriores hace que el valor de n se mantenga constante en el rango de recubrimientos estudiado.

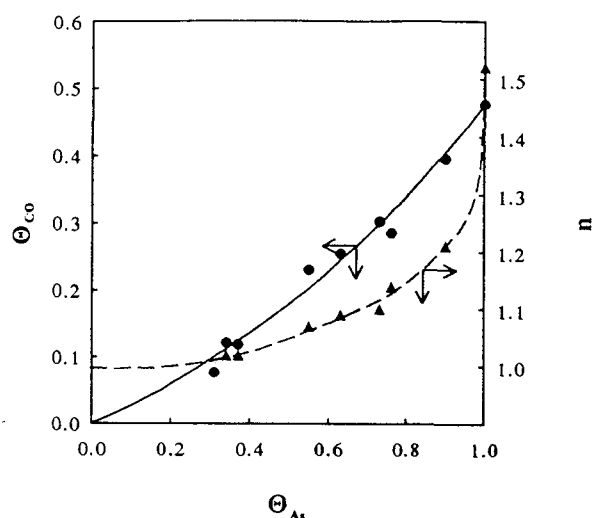


Figura IX.12. Evolución de Θ_{CO} y n frente a S_b para $\Theta_{As}=0,05$.

El comportamiento registrado es el mismo que se espera para superficies de Pt(111) sin modificar [9].

La dificultad de trabajar con recubrimientos altos de arsénico cuando se trabaja con recubrimientos de saturación de CO impide verificar la existencia de una variación del valor de n para recubrimientos superiores a 0,10, de forma análoga a lo encontrado para los sistemas Bi-Pt(111). Sin embargo, se pueden utilizar los datos obtenidos para este último sistema y compararlos con los resultados obtenidos para el sistema As-Pt(111) con $\Theta_{As}>0,15$ y recubrimientos parciales de CO, de tal forma que pueda indicar o descartar la presencia de un efecto electrónico que haga variar las poblaciones relativas de CO.

Para el sistema Bi-Pt(111) y con $\Theta_{Bi}>0,15$, se obtuvo que el valor de n era constante independientemente que el valor de S_b . Aprovechando que para recubrimientos parciales de CO la desorción de arsénico es pequeña o despreciable, se

De la misma manera que se estudiaron recubrimientos intermedios de CO para el caso de los electrodos modificados por bismuto, se procedió a hacer lo mismo para el arsénico. En el rango de recubrimientos de arsénico estudiado, no se pudo observar una variación significativa del valor de n para recubrimientos de CO de saturación. Al no poderse detectar cambio alguno, es de esperar que tampoco se vea afectado el comportamiento del CO adsorbido en recubrimientos que no bloqueen totalmente todos los estados de adsorción del electrodo de Pt(111). En la figura IX.12 se ha repre-

realizaron medidas de n para $\Theta_{As} > 0,15$. Los valores de n encontrados eran siempre menores a 1,4, lo que se separa radicalmente del comportamiento encontrado para el bismuto a recubrimientos altos. El comportamiento se asemeja al representado en la figura IX.12, por lo que no se encuentran pruebas de la existencia de modificaciones en el valor de n .

IX.6. CONCLUSIONES.

A modo de resumen de las interacciones del CO adsorbido con los adátomos de arsénico sobre la superficie de Pt(111), se puede decir existen:

- Una adsorción competitiva entre los adátomos de arsénico y el CO, que lleva a la desorción parcial del arsénico cuando se adsorbe CO.
- Unas interacciones laterales entre las moléculas de CO y el arsénico adsorbido. Estas interacciones se ponen en evidencia por el desplazamiento hacia potenciales negativo del pico de oxidación de arsénico adsorbido superficialmente cuando el CO no bloquea totalmente la superficie. Las interacciones laterales hacen menos favorable la adsorción de CO.
- A diferencia de lo que sucede en para el sistema Bi-Pt(111) no se han podido detectar variaciones del valor de n .
- Una transferencia de oxígeno desde el adátomo de arsénico oxidado hacia el CO que cataliza la reacción de oxidación de este último. El incremento en la catálisis encontrado cuando existen adátomos de arsénico en la superficie del electrodo es mayor que cuando el bismuto está adsorbido, debido a la presencia de un efecto electrónico adicional en el caso del arsénico que desestabiliza las moléculas de CO adsorbidas sobre la superficie.

IX.7. REFERENCIAS.

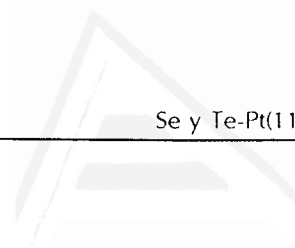
1. J.M. Feliu, A. Fernández-Vega, A. Aldaz y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 254 (1988) 149.
2. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 294 (1990) 193.
3. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 330 (1992) 489.
4. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 360 (1993) 325.
5. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, 372 (1994) 265.
6. M. Watanabe, M. Shibata y S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, 187 (1985) 161.
7. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 350 (1993) 73.
8. S.-C. Chang y M.J. Weaver, *Surf. Sci.* 241 (1991) 11.
9. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 296 (1990) 191.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO X.

ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) MODIFICADOS POR SELENIO Y TELURO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La presencia de selenio y telurio adsorbidos sobre un electrodo de Pt(111) también tiene una influencia en el comportamiento de CO adsorbido. Sin embargo existe una diferencia principal con el comportamiento observado para los electrodos de Pt(111) modificados por arsénico y bismuto: el pico rédox del adátomo aparece a potenciales más positivos que la oxidación del CO. De esta forma, la existencia de un mecanismo catalítico bifuncional con la participación del adátomo oxidado en la oxidación del CO queda descartada. De existir una catálisis efectiva en la oxidación del CO, ésta tendría que ser debida a un efecto electrónico de los adátomos sobre la superficie.

X.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES SE-PT(111).

El selenio adsorbido sobre el electrodo de Pt(111) presenta dos picos de oxidación superficial, el primero a 0,98 V, que sólo aparece a recubrimientos de selenio superiores a 0,17, y otro a 1,08 V [1]. Estos potenciales son superiores al potencial final de oxidación de CO sobre electrodos de Pt(111) sin modificar. Es de esperar, por tanto, que los procesos de oxidación del selenio y del CO tengan lugar de forma separada. Esta hipótesis queda demostrada en la figura X.1. Estudiando la evolución del pico de oxidación del CO con el recubrimiento de selenio, se observa que el potencial de pico se desplaza ligeramente hacia potenciales más negativos al aumentar el recubrimiento del adátomo. Sin embargo, el final de la oxidación del CO se desplaza hacia potenciales más positivos y se aproxima al potencial inicial de oxidación del adátomo. Esto hace que el pico correspondiente al proceso de oxidación del CO sea cada vez más ancho, dando lugar a un pico claramente asimétrico y que presenta una cola. Esta cola de oxidación indica la existencia de moléculas de CO que tienen una dificultad adicional para su oxidación, probablemente influidas por un entorno determinado de adátomos

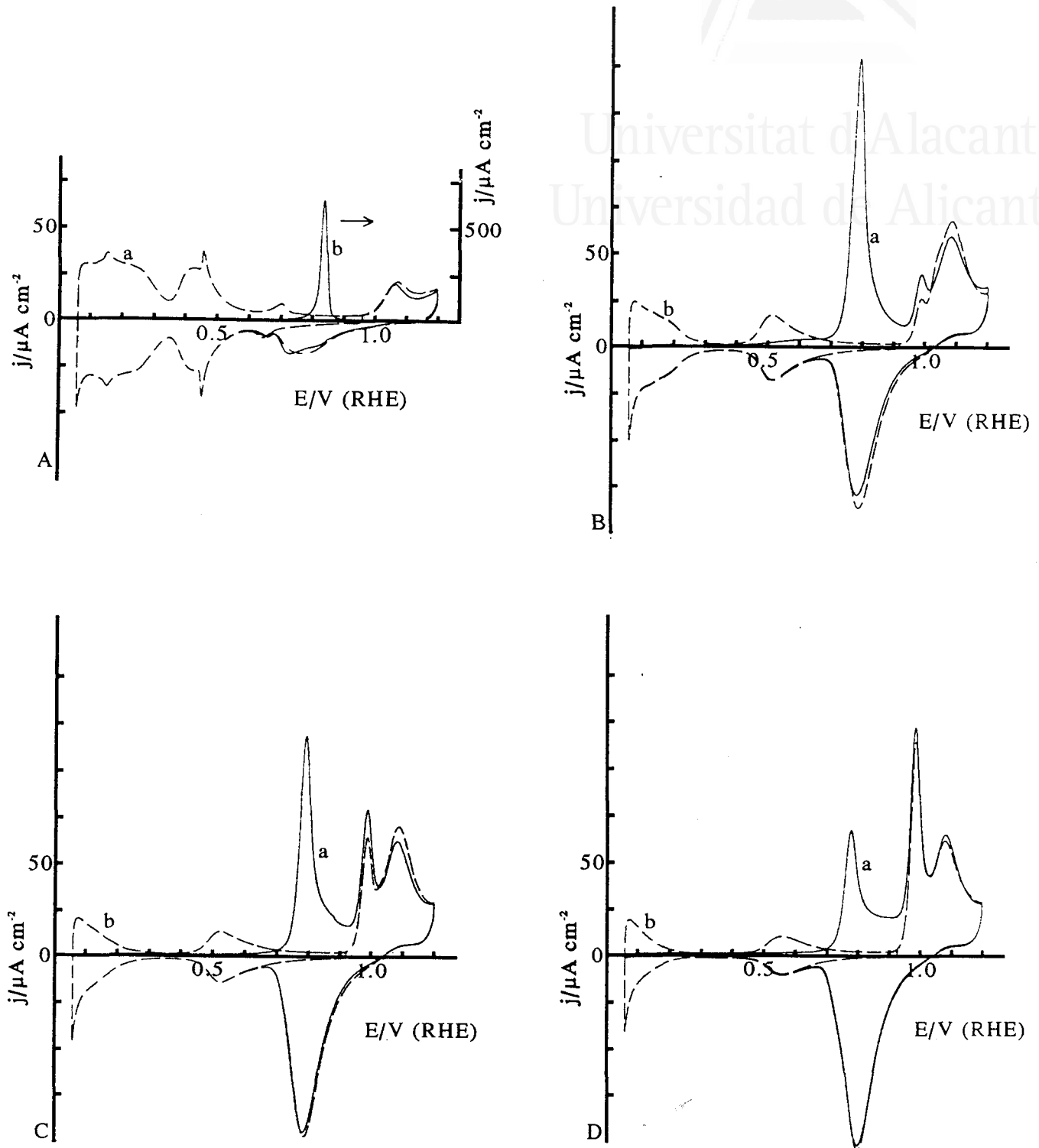


Figura X.1. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Se-Pt(111) con (A) $\Theta_{\text{Se}}=0,05$ (B) $\Theta_{\text{Se}}=0,20$ (C) $\Theta_{\text{Se}}=0,23$ y (D) $\Theta_{\text{Se}}=0,26$ en H_2SO_4 0,5 M. **a** oxidación del CO adsorbido y **b** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

de selenio. Por lo tanto, la presencia de selenio tiene dos efectos contrapuestos, por una parte desplaza el pico de oxidación hacia potenciales más negativos, y por otra parte estabiliza las moléculas de CO adsorbidas en determinados sitios de adsorción.

Para los electrodos de Pt(111) modificados con recubrimientos bajos de selenio, también se observa la presencia de la onda de oxidación de CO a potenciales entre 0,5 y 0,6 V (fig. X.1B). Esta onda está asociada con la transformación de la estructura de CO sobre la superficie que lleva un recubrimiento de CO ligeramente inferior y a la sustitución del CO multienlazado por CO puente [2,3] en el electrodo de Pt(111) sin modificar.

A diferencia de lo ocurrido con los adátomos de bismuto y especialmente con los de arsénico, no existe una adsorción competitiva entre los adátomos de selenio y de CO. El perfil de los estados de adsorción del platino y la carga de oxidación del adátomo antes de la adsorción de CO y tras su oxidación es la misma, lo que indica que la cantidad de selenio sobre la superficie se ha mantenido constante. La diferencia de comportamiento de estos electrodos con los modificados por bismuto y arsénico tiene que ser debida a una mayor energía de adsorción del selenio con respecto a los otros dos adátomos.

La ausencia de adsorción competitiva entre los adátomos de selenio y las moléculas de CO no implica la ausencia de interacciones entre ellos, simplemente significa que la energía de adsorción del CO sobre el electrodo de Pt(111) no es lo suficientemente grande como para desplazar el selenio adsorbido de la superficie. En los casos precedentes, las interacciones se detectaron comparando los perfiles voltamétricos de oxido-reducción del adátomo en presencia y en ausencia del CO. El selenio adsorbido sobre electrodos de Pt(111) presenta el inconveniente de que el pico de oxidación del adátomo aparece a potenciales más positivos que la oxidación del CO, lo que hace imposible detectar las interacciones entre el CO y el adátomo cuando ambos están presentes en la adcapa. Sin embargo, los picos del proceso rédox del adátomo registrados en el barrido inmediatamente posterior a la oxidación del CO difieren ligeramente de los posteriores y del registrado antes de la adsorción del CO. Para recubrimientos bajos de selenio (fig. X.1A) la modificación se da principalmente en

el pico de reducción del adátomo, que sufre una deformación en relación al siguiente, mientras que para recubrimientos medios de selenio (figs. X.1B y C) se observa principalmente un aumento de carga bajo el pico a 0,98 V y una disminución del pico a 1,08 V. Para recubrimientos altos de selenio, no se observa modificación apreciable.

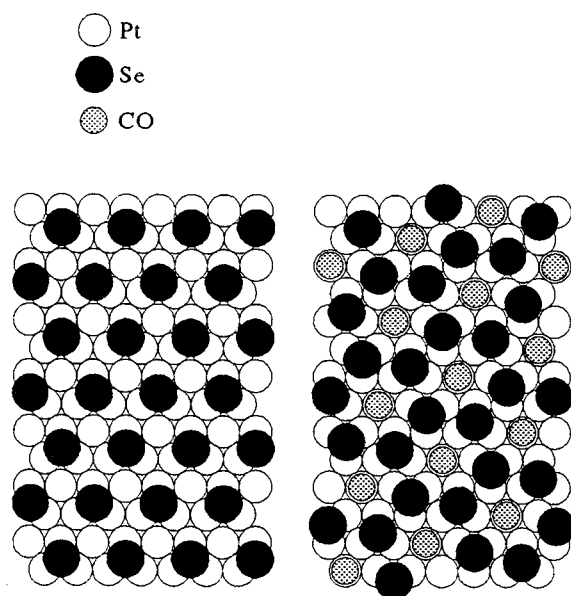


Figura X.2. Estructuras propuestas para la adsorción de selenio y CO sobre una superficie de Pt(111). (A) $p(2 \times 2)$ -Se. (B) $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R30^\circ$, adcapa mixta Se-CO [4].

Para el mismo sistema, CO adsorbido sobre superficies Se-Pt(111), un estudio de ultra alto vacío encontró que el CO induce cambio en el estructura del selenio adsorbido [4]. Cuando se adsorbe CO sobre una superficie de Pt(111) con un recubrimiento de selenio de 0,25, la estructura de la adcapa cambia de una estructura $p(2 \times 2)$ (presente en ausencia de CO) a una $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$ (fig. X.2). La transición entre estructuras se produce para recubrimientos de CO superiores a 0,04 y temperaturas superiores a 130 K. Entre las moléculas de CO y los adátomos de selenio existen interacciones repulsivas, y para minimizar estas interacciones, la estructura superficial pasa a ser del tipo $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) R19,1^\circ$, en la que las moléculas de CO han aumentado sus distancias con los adátomos de selenio con respecto a las que tendrían si se conservase la estructura $p(2 \times 2)$ [1]. Este tipo de modificaciones estructurales también es posible en medios condensados, y explicarían las modificaciones encontradas en los picos rédox del adátomo.

Teniendo en cuenta que la cantidad de selenio se mantiene constante sobre la superficie del electrodo, la única forma de explicar el cambio en el pico rédox adátomo es que se haya modificado la estructura de la adcapa de selenio y que esta modificación haya perdurado algún tiempo tras la oxidación del CO. Para el mismo sistema, CO adsorbido sobre superficies Se-Pt(111), un estudio de ultra alto vacío encontró que el CO induce cambio en el estructura del selenio adsorbido [4]. Cuando se adsorbe CO sobre una superficie de Pt(111) con un recu-

Dos tipos distintos de modificaciones estructurales pueden tener lugar al adsorberse el CO: bien se forma una adcapa mixta, de una forma similar a lo ocurrido en UHV, o bien las interacciones repulsivas entre el CO y el selenio hacen que se forme una estructura en islas. La formación de una estructura en islas probablemente lleve a la aparición de unas zonas con un mayor recubrimiento local de selenio que el recubrimiento medio, que puede hacer que los picos de adsorción de selenio se modifiquen ligeramente. Con los datos obtenidos a partir de los experimentos voltamétricos no es posible determinar fehacientemente cual de las dos modificaciones en la adcapa de selenio está teniendo lugar. Sin embargo, existen indicios que señalan hacia la formación de una adcapa mixta. Como ya se ha apuntado, el CO no es capaz de desplazar a los adátomos de selenio de la superficie, a diferencia de lo que ocurría para el arsénico [3]. Para este último adátomo también existían interacciones repulsivas con el CO, a pesar de lo cual se formaba una adcapa mixta. Por tanto en el caso del selenio, al CO le resultará más difícil moverlo de sus posiciones en la superficie para formar una estructura en islas. De los datos de adsorción disociativa de ácido fórmico se puede deducir que el selenio está distribuido de forma uniforme sobre la superficie del electrodo [5], por lo que el tipo de estructura probable es el de una adcapa mixta. Por tanto la modificación de los picos rédox se debe con toda probabilidad a una modificación de la estructura superficial del selenio forzada por el CO, que hace que el selenio se desplace ligeramente de sus posiciones iniciales.

La adsorción de CO está totalmente inhibida para recubrimientos de selenio de 0,33 (fig X.3). Para este mismo recubrimiento, todos los sitios de adsorción de platino han sido bloqueados por el adátomo, lo cual supone la necesidad de sitios de adsorción no bloqueados por el selenio para que la adsorción del CO tenga lugar. Este valor de recubrimiento de selenio coincide con el encontrado en ultra alto vacío [1]. Suponiendo que la estructura superficial del selenio es la misma que la encontrada en vacío para el mismo recubrimiento de adátomo, la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ$ impide la adsorción del CO.

La influencia de los adátomos de selenio también se observa en recubrimientos de CO inferiores al de saturación (figs. X.4 y 5). Para un recubrimiento de selenio de

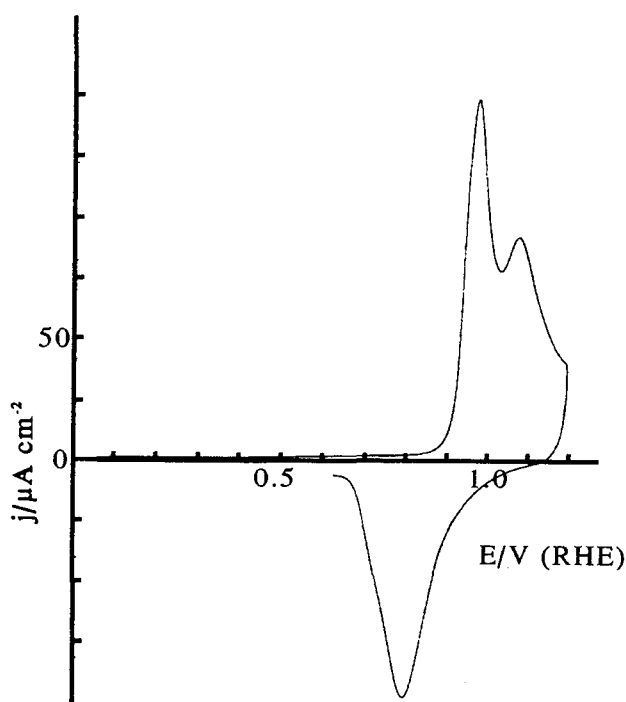


Figura X.3. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Se-Pt(111) con $\Theta_{se}=0,33$ en H_2SO_4 0,5 M.

0,10, el proceso de oxidación del CO depende de la cantidad de CO sobre la superficie del electrodo. Así, si el recubrimiento de CO es cercano al de saturación, aparece un pico agudo a 0,78 V, que presenta un hombro a potenciales más bajos que los del pico principal (fig. X.4A). El potencial del pico coincide aproximadamente con el del obtenido para la oxidación del CO para un recubrimiento de saturación del CO. Si el recubrimiento de CO disminuye, aparece un pico único (fig. X.4B). El potencial de este pico, infe-

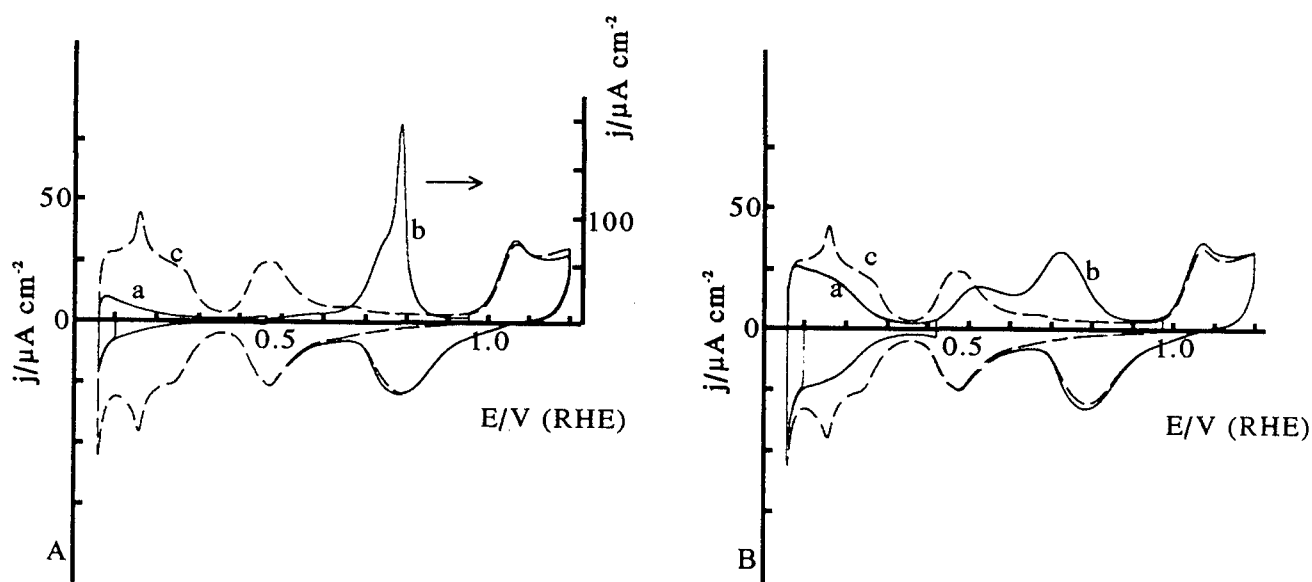


Figura X.4. Dos experimentos de oxidación de CO sobre un electrodo Se-Pt(111) con $\Theta_{se}=0,10$ con recubrimientos parciales de CO. a estado del electrodo tras al adsorción de CO, b oxidación del CO y c recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

rior al encontrado para recubrimientos de saturación de CO, corresponde al potencial del hombro encontrado en la figura X.4A. Además, este potencial es el mismo que el encontrado para la oxidación de CO sobre electrodos de Pt(111) sin modificar para recubrimientos bajos de CO [6], o en electrodos modificados por adátomos cuando no existe interacción adátomo-CO [3,7,8,9]. Se puede concluir por tanto, que el pico a 0,78 V corresponde a zonas del electrodo donde la adcapa Se-CO es compacta, mientras que el pico a potenciales inferiores corresponde a zonas no compactas, y por tanto existen sitios de platino sin bloquear.

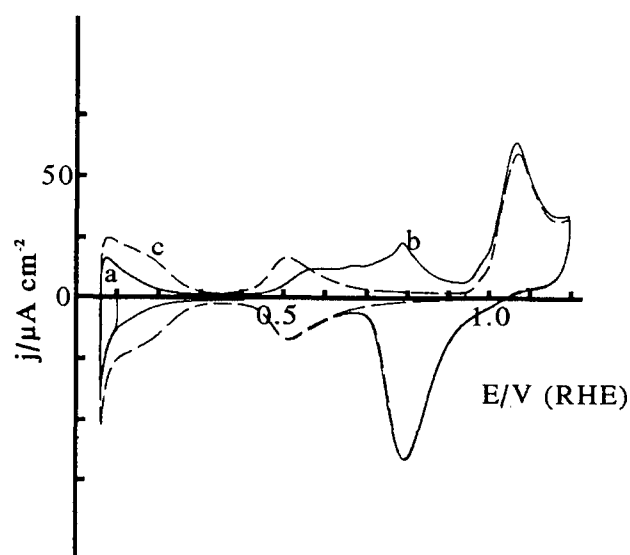


Figura X.5. Experimento de oxidación de CO sobre un electrodo Se-Pt(111) con $\Theta_{\text{Se}}=0,17$ con un recubrimiento parcial de CO. a, b y c igual que en figura X.4.

En los sistemas adátomo-Pt(111) estudiados anteriormente, el potencial final para la oxidación del CO para recubrimientos inferiores al de saturación siempre era significativamente más negativo que el encontrado para recubrimientos de saturación de CO. La extensión del proceso de oxidación de CO, y la comparación con las otras superficies estudiadas lleva a pensar que existe una inhibición del proceso de oxidación del CO.

Aumentando el recubrimiento de selenio, el proceso de oxidación del CO para recubrimientos inferiores al de saturación se extiende en un rango amplio de potenciales (fig. X.5), que abarca desde el potencial de los estados inusuales del platino hasta el inicio de la oxidación del adátomo. Además presenta un pequeño pico a 0,68 V, encontrado anteriormente en la oxidación del intermedio venenoso procedente de ácido fórmico (véase apartado VI.4). El potencial final de la oxidación del CO es prácticamente el mismo que el encontrado para recubrimientos de saturación.

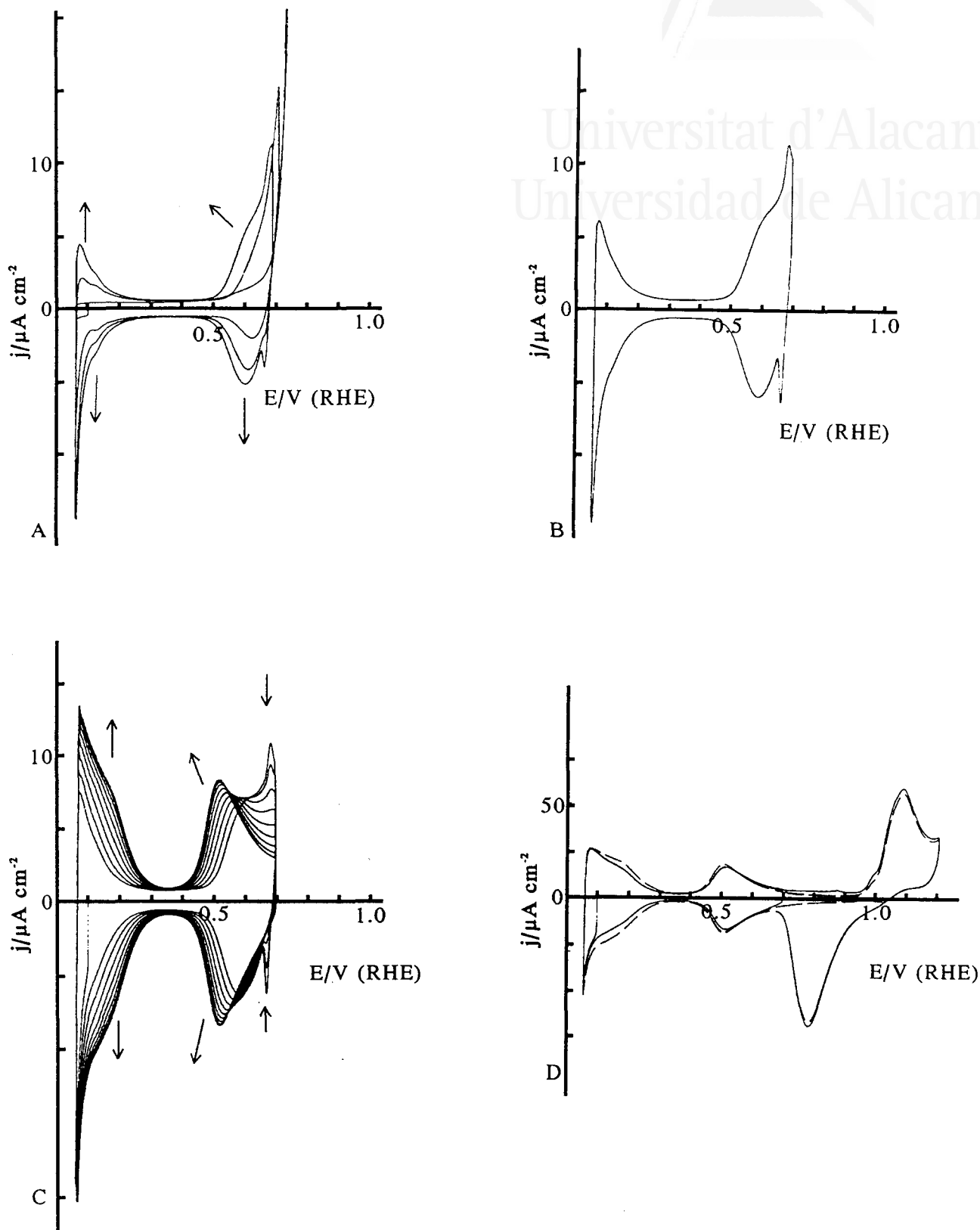


Figura X.6. Oxidación parcial de CO sobre un electrodo Se-Pt(111) con $\Theta_{\text{Se}}=0,17$ en H_2SO_4 0,5 M. Las flechas marcan la evolución de los voltagramas con el ciclado. (A) Ciclos 1-3, (B) ciclo 4, (C) ciclos 5-12 y (D) oxidación total del CO.

Para tener un mayor conocimiento del proceso de oxidación del CO para recubrimientos altos de selenio, se procedió a oxidar parcialmente el CO a partir de un recubrimiento de saturación (fig. X.6). El potencial final de oxidación se fijó en 0,69 V. Tras el primer barrido positivo, parte de los sitios de platino bloqueados por el CO han sido liberados, como indica la presencia de sitios de adsorción de platino en el primer barrido negativo (fig. X.6A). Este comportamiento difiere del obtenido para electrodos modificados por arsénico (fig. IX.3A) [3], donde la oxidación de las primeras moléculas de CO no libera sitios de platino, sino que se produce una descompactación de la capa de CO. Si se continúa ciclando el electrodo entre los mismos límites, aparece un pico en el perfil voltamétrico a 0,68 V, que corresponde exactamente con el potencial del pico observado en el proceso de oxidación de CO (fig. X.6B). A dicho pico de oxidación le corresponde un pico de reducción que se encuentra exactamente al mismo potencial, solapado con los estados de adsorción inusuales del Pt(111). La existencia de un pico en el barrido negativo, hace descartar la posibilidad de que dicho pico esté relacionado directamente con la oxidación de CO, e indica su relación íntima con los estados inusuales del platino. Es más, su forma recuerda la del pico de los estados inusuales que se obtiene para el electrodo de Pt(111) sin modificar en concentraciones bajas de sulfato [10] y que está asociado a una transición de fase en la adcapa de aniones. Aceptando el paralelismo entre los dos procesos, es probable que el pico a 0,68 V sea debido a una transición de fase en la adsorción de aniones. Este fenómeno sólo se observa para un recubrimiento determinado de CO, ya que si se continúa con la oxidación parcial, el pico desaparece (fig. X.6C). Tras 12 ciclos de oxidación parcial, el CO se ha oxidado totalmente (fig. X.6D). Todo indica que la extensión en el barrido voltamétrico del proceso de oxidación del CO es debida a causas cinéticas relacionadas con la presencia de adátomos de selenio sobre la superficie del electrodo.

X.2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES TE-Pt(111).

El pico de oxidación del telurio adsorbido sobre el electrodo de Pt(111) aparece a un potencial de 0,83 V [11]. Si sobre este electrodo se adsorbe CO, el final de la

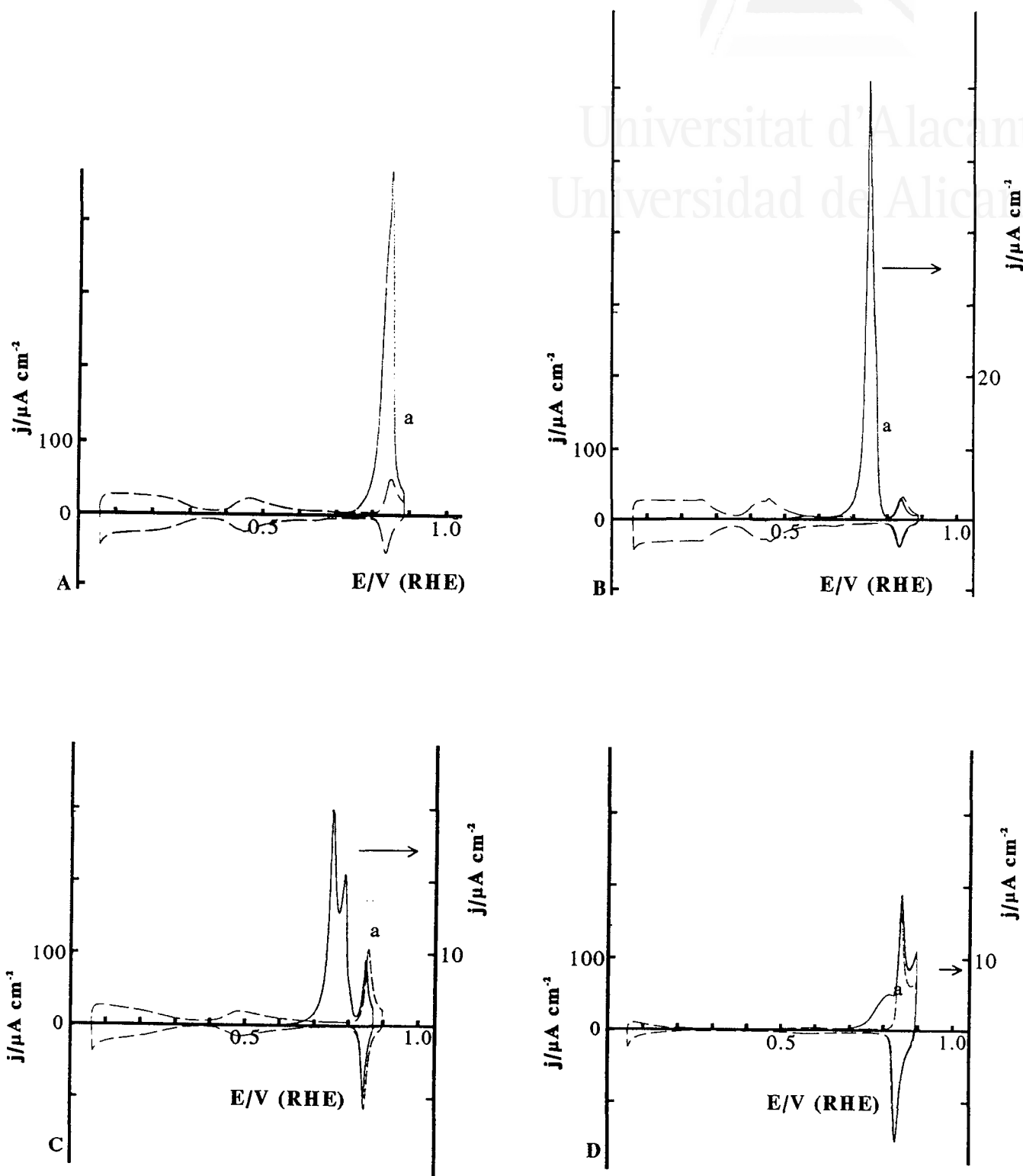


Figura X.7. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Te-Pt(111) con (A) $\Theta_{Te}=0,06$ (B) $\Theta_{Te}=0,05$ (C) $\Theta_{Te}=0,15$ y (D) $\Theta_{Te}=0,24$ en H_2SO_4 0,5 M. a oxidación del CO adsorbido (a 50 mV s^{-1} para la curva (A) y 5 mV s^{-1} para el resto) y b recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO (50 mV s^{-1}).

oxidación del CO se solapa con el pico de oxidación del adátomo (fig. X.7A). Sin embargo, reduciendo la velocidad de barrido durante el registro del voltograma de oxidación del CO a 5 mV s^{-1} , es posible separar ambos procesos (figs. X.7B-D), a diferencia de lo que ocurría con los adátomos de bismuto [8] y arsénico [3]. La separación entre los procesos de oxidación del CO y del adátomo lleva a concluir que los procesos de oxidación del telurio y del CO tienen lugar de forma totalmente independiente, sin influencia de uno en el otro.

El potencial del pico de oxidación del CO es prácticamente independiente del recubrimiento de telurio salvo cuando éste se aproxima al de bloqueo total de la superficie ($\Theta_{\text{Te}}=0,25$). Para estos valores de recubrimiento, aparece una cola en el pico de oxidación del CO (fig. X.7C). Si el recubrimiento de telurio es de 0,24 (fig X.7D), el proceso de oxidación de CO aparece totalmente pegado al de oxidación del adátomo. El desplazamiento del potencial final de la oxidación del CO hacia potenciales positivos está asociado, como en el caso de los electrodos modificados por selenio, a las moléculas de CO rodeadas por un gran número de adátomos. En ocasiones el pico de oxidación de CO puede aparecer desdoblado, lo puede estar asociado a distintos dominios con recubrimientos de CO y telurio distintos. También es posible observar la onda de oxidación a potenciales de 0,5-0,6 V (fig. X.7B), por lo que se puede predecir la existencia de CO multienlazado para recubrimientos bajos de telurio.

Como ocurriera con el caso del selenio, no es posible detectar interacciones entre el CO y los adátomos de telurio, ya que el pico de oxidación del telurio aparece a potenciales para los que la oxidación del CO ya ha tenido lugar. Además en el presente caso, tras la oxidación del CO no hay ninguna modificación perceptible del pico redox, por lo que no es posible determinar voltamétricamente si el CO y el telurio forman una adcapa mixta o están formando islas.

El CO es capaz de desplazar parte de los adátomos de telurio que inicialmente estaban presentes en la superficie del electrodo. Así, tras la oxidación del CO la carga bajo los estados de adsorción del platino ha aumentado y la carga de oxidación del telurio ha disminuido (fig. X.8). La desorción del adátomo no ha supuesto cambio alguno

en las propiedades del electrodo ya que la relación entre las cargas de ambos procesos [11]:

$$Q_{\text{Pt}} + Q_{\text{Te}} = 241 \mu\text{C cm}^{-2} \quad (\text{X.1})$$

se cumple tanto antes de la adsorción del CO como después de la oxidación del mismo. Por tanto para explicar la disminución de carga del pico redox del adátomo se puede descartar cualquier proceso superficial distinto al de una simple desorción del adátomo.

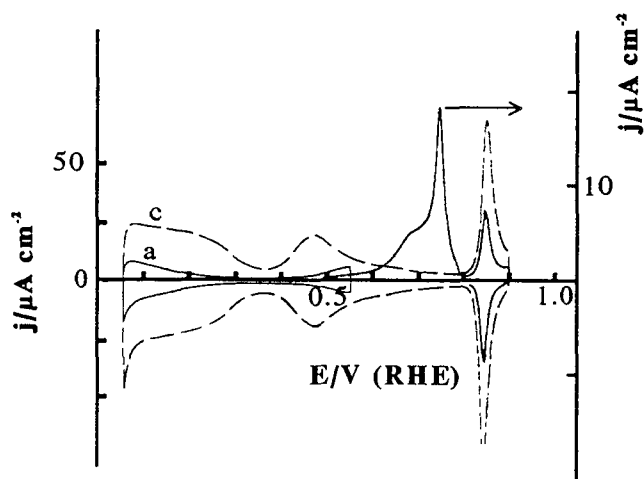


Figura X.8. Comparación entre el voltagrama antes de la adsorción de CO (línea discontinua) tras la oxidación de CO (línea continua) para un electrodo Te-Pt(111) con $\Theta_{\text{Te}}=0,13$ en H_2SO_4 0,5 M.

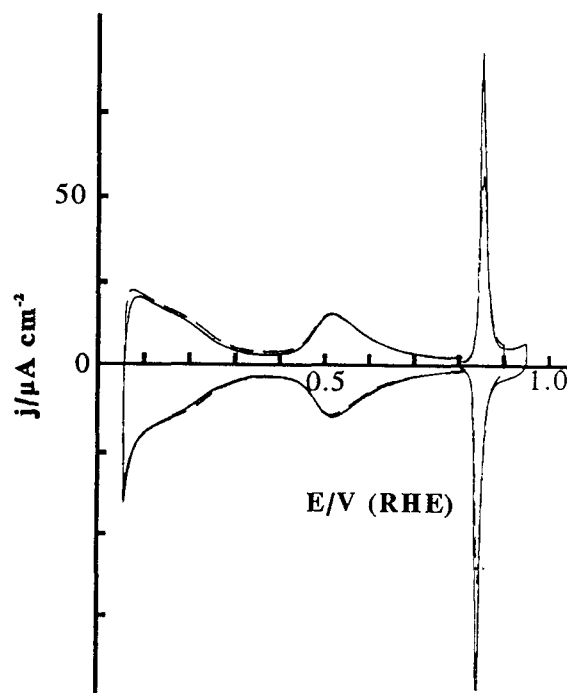


Figura X.9. Experimento de oxidación de CO sobre un electrodo Te-Pt(111) con $\Theta_{\text{Te}}=0,10$ con un recubrimiento parcial de CO. a, b y c igual que en figura X.4.

Si el CO no satura la superficie del electrodo el comportamiento es similar al descrito para los electrodo de Pt(111) modificados por selenio (fig. X.9). La oxidación de CO se ve dificultada para recubrimientos altos de telurio, para los que el fin del proceso de oxidación del CO se desplaza hacia potenciales positivos.

X.3. ELECTROCATÁLISIS EN LA OXIDACIÓN DEL CO POR LA PRESENCIA DE SELENIO Y TELURO ADSORBIDOS.

Los apartados anteriores no indican la existencia de una catálisis en la oxidación del CO debida a la presencia de los dos adátomos estudiados. Para comprobarlo, se procedió a registrar transitorias de oxidación para los electrodos de Pt(111) modificados por selenio y telurio a distintos potenciales. Los resultados indican que la oxidación tiene lugar de forma más lenta que para los electrodos de Pt(111) sin modificar, lo que confirma los indicios obtenidos a partir del comportamiento voltamétrico del CO adsorbido sobre los electrodos. Estos resultados contrastan con los encontrados por Motoo y colaboradores [12], que sólo encontraron un pequeño aumento en la velocidad de oxidación del CO por presencia de selenio en la superficie. La diferencia con los resultados de este trabajo probablemente se debe al empleo de electrodos policristalinos de platino para realizar el estudio y a la presencia de CO en disolución que, probablemente, dificulta la interpretación de los resultados.

X.4. ESTUDIO POR FTIR DE LAS ADCAPAS CO-SE Y CO-TE SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111).

Como en los casos anteriores, se procedió a registrar los espectros FTIR de las adcapas, que servirán para comprender mejor el comportamiento de los electrodos. La figura X.10 muestra el espectro FTIR del CO para dos recubrimientos distintos de selenio y su comparación con el electrodo de Pt(111) sin modificar. Un primer aspecto que se puede observar es la progresiva desaparición de la banda correspondiente al CO multienlazado al aumentar el recubrimiento de selenio. La desaparición de las especies no monoenlazadas de CO ha sido observado anteriormente para los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto [8,13], arsénico [3] y antimonio [14]. Como ya se ha señalado, las estructuras de CO compactas, asociadas a la presencia de CO multienlazado, producen al oxidarse una onda de oxidación a 0,5-0,6 V, detectada en la figura X.1. La desaparición de la banda del CO multienlazado sugiere que el selenio está induciendo una modificación en el modo de adsorción del CO. Si se tiene en cuenta el comportamiento observado en ultra alto vacío, este fenómeno se puede entender como

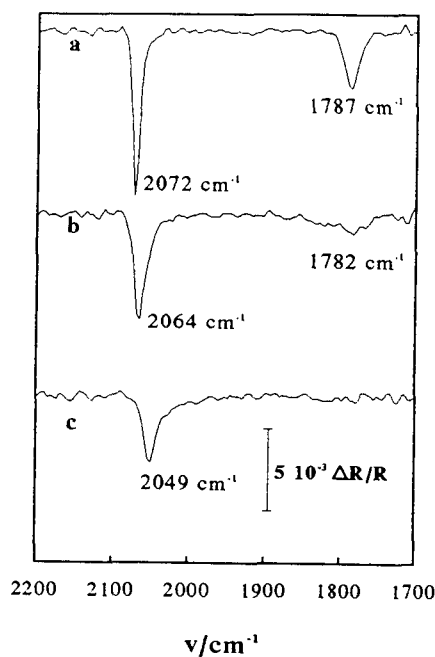


Figura X.10. Espectro FTIR del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) con **a** $\Theta_{\text{Se}}=0,00$, **b** $\Theta_{\text{Se}}=0,05$ y **c** $\Theta_{\text{Se}}=0,16$ en H_2SO_4 0,1 M.

resultado de la formación de una adcapa mixta. La formación de islas queda descartada ya que gran parte de las islas de CO estaría a salvo de las influencias del selenio adsorbido y el CO tendría una distribución similar a la observada para electrodos de Pt(111) sin modificar. La desaparición del CO multienlazado se corresponde muy bien con la formación de una estructura mixta del tipo de las observadas en vacío, en las que el átomo ocupa los huecos octaédricos de la superficie y el CO se sitúa siempre en posición lineal (fig. X.2) [4].

Otro factor a destacar en el comportamiento observado para el CO es el desplazamiento de la banda de CO lineal hacia números de onda menores. Las razones para este desplazamiento pueden ser dos:

- La disminución del recubrimiento de CO hace disminuir el acoplamiento CO-CO [2] y la banda se desplaza hacia números de onda más bajos.
- Existe un efecto electrónico causado por el selenio que hace que aumente la retrodonación por parte de la superficie de Pt(111) hacia el CO y como consecuencia aumenta la energía del enlace CO-Pt [15] a la vez que se debilita al enlace $\text{C}\equiv\text{O}$ y la banda del CO lineal se desplaza hacia números de onda inferiores.

Para poder determinar cual de los dos efectos es el que está predominando, se va a determinar la variación de la posición de la banda de CO lineal con el potencial (fig. X.11). En el presente caso, la variación obtenida, $30 \text{ cm}^{-1} \text{ V}^{-1}$, es la misma que la obtenida para el electrodo de Pt(111) sin modificar. Para el caso del Pt(111) modificado

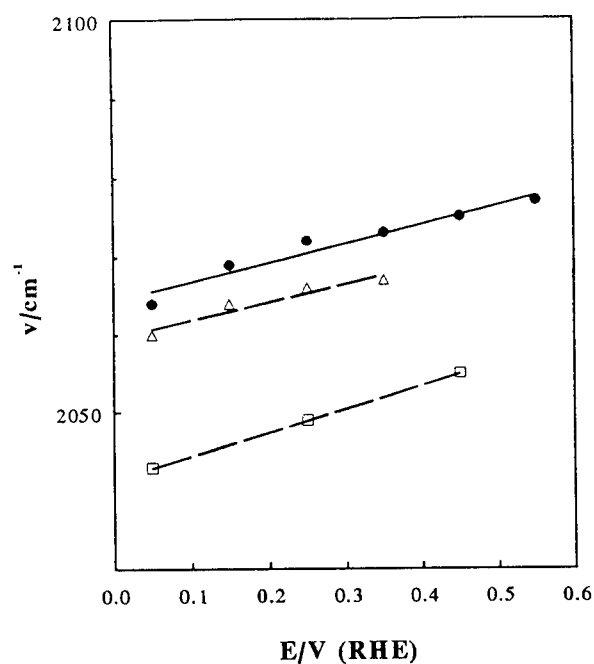


Figura X.11. Variación del número de onda de la banda de CO lineal con el potencial para un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{\text{Se}}=0,00$ (•), $\Theta_{\text{Se}}=0,05$ (Δ) y $\Theta_{\text{Se}}=0,16$ (□).

por bismuto, el efecto electrónico llevaba aparejado un cambio importante en la dependencia del número de onda de la banda con el potencial [8], a diferencia del comportamiento observado aquí. Por tanto se puede descartar un efecto electrónico importante. Además, la posición de las bandas para un electrodo de Pt(111) modificado por selenio coincide con la obtenida para un electrodo de Pt(111) sin modificar con un recubrimiento similar de CO [13].

Con los datos de infrarrojo se puede explicar el comportamiento del

CO adsorbido sobre las superficie Se-Pt(111). En este caso el selenio actúa como mero tercer cuerpo sin producir un efecto electrónico sobre la superficie del electrodo, de la misma forma que para la oxidación del ácido fórmico [5]. El adelanto del potencial de pico en la oxidación del CO probablemente tiene como motivo pequeñas variaciones en el mecanismo de nucleación y crecimiento por el que transcurre la oxidación del CO [16,17], y es poco significativo, ya que la oxidación del CO no está catalizada por la presencia de selenio sobre la superficie del electrodo. El desplazamiento de la banda de CO lineal hacia número de onda inferiores hace que se estabilice la adsorción de CO y se retarde su oxidación, lo que implica que sean las moléculas de CO rodeadas por un mayor número de adátomos de selenio (las más estabilizadas) las que se oxiden con una mayor dificultad, dando origen a la cola de oxidación encontrada en el perfil voltamétrico.

El comportamiento encontrado para los electrodos de Pt(111) modificados por telurio es el mismo que el encontrado para los modificados por bismuto. Así, la adición de telurio sobre la superficie desplaza la banda del CO lineal hacia valores menores de

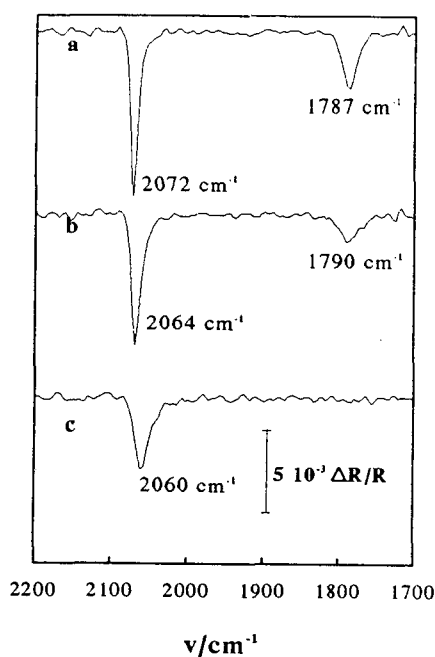


Figura X.12. Espectro FTIR del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(111) con **a** $\Theta_{Te}=0,00$, **b** $\Theta_{Te}=0,06$ y **c** $\Theta_{Te}=0,14$ en H_2SO_4 0,1 M.

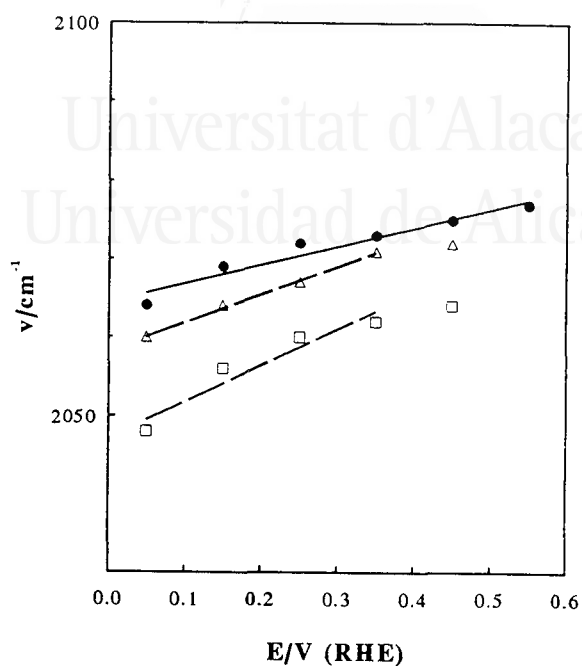


Figura X.13. Variación del número de onda de la banda de CO lineal con el potencial para un electrodo de Pt(111) con $\Theta_{Te}=0,00$ (●), $\Theta_{Te}=0,06$ (▲) y $\Theta_{Te}=0,14$ (□).

número de onda (fig. X.12), a la vez que desaparece el CO multienlazado. También hace variar la dependencia de la posición de la banda con el potencial, pasando de los $30 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ encontrados para el electrodo de Pt(111) sin modificar a $45 \text{ V}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (fig X.13), de forma análoga a lo encontrado para electrodos de Pt(111) modificados por bismuto [3]. Este cambio de dependencia supone la existencia de un efecto electrónico causado por el telurio sobre la superficie de Pt(111), también detectado para la adsorción disociativa de ácido fórmico sobre superficies Te-Pt(111) [18]. De esta forma, no es de esperar ningún efecto del adátomo sobre la oxidación del CO, ya que el efecto electrónico tendería a estabilizar a la molécula de CO sobre la superficie y no a favorecer su oxidación, de la misma forma que pasaba con el bismuto [3,8].

Aceptando la existencia del efecto electrónico, éste no va a causar una aceleración de la oxidación del CO, ya que su efecto es estabilizar las moléculas de CO adsorbidas sobre la superficie. El potencial de oxidación inicial del CO se mantiene prácticamente estable. Como ocurría en el caso del selenio, el desplazamiento del final de la oxidación hacia potenciales más positivos se debe principalmente a la dificultad

de oxidar las moléculas de CO totalmente rodeadas por telurio. Este fenómeno no se observa en el caso de los adátomos de arsénico y bismuto, ya que son los propios adátomos los que favorecen, por un mecanismo de catálisis bifuncional, la oxidación de las moléculas totalmente rodeadas por los adátomos. Al no ser posible dicho mecanismo en el presente caso, la oxidación de CO está retardada.

Por otra parte, los datos espectroscópicos obtenidos hacen pensar que la estructura de CO y telurio coadsorbidos sobre un electrodo de Pt(111) es la de una adcapa mixta. El comportamiento de la bandas de adsorción es el mismo que el encontrado para el caso de bismuto [3], que claramente presenta una estructura en capa mixta.

X.5. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO.

El cálculo del recubrimiento de CO se va realizar usando los mismo criterios descritos en el apartado VIII.4. Para los electrodos modificados por selenio y telurio el cálculo presenta la ventaja de que no hay que descontar la carga de oxidación de los adátomos puesto que la oxidación del adátomo tiene lugar a potenciales superiores al proceso de oxidación del CO.

X.6. EVOLUCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO CON EL RECUBRIMIENTO DE SELENIO Y TELURO.

El recubrimiento de CO calculado para los distintos valores de recubrimiento de los adátomos se muestran en la figura X.14. Los espectros FTIR demuestran que al aumentar el recubrimiento del adátomo, la población de CO multienlazado disminuye y el CO lineal queda prácticamente como la única especie presente en la superficie. Por tanto, la carga de oxidación de CO obtenida tenderá a ser de dos electrones por sitio de Pt(111) bloqueado por CO. Este comportamiento está reflejado por la línea discontinua en la figura X.14. Como se puede observar los puntos experimentales tienden a aproximarse a este comportamiento ideal, de acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR. Esta misma tendencia muestran los valores de n , que aumentan

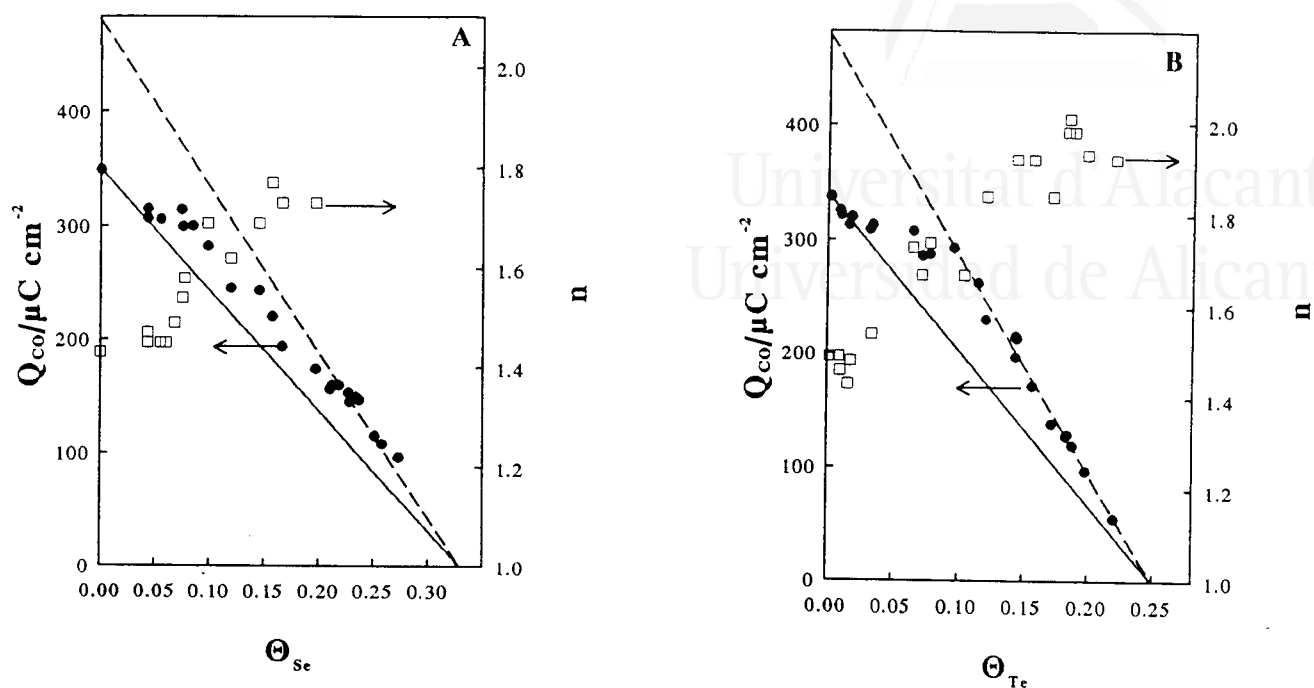


Figura X.14. Variación de Θ_{CO} (•) y de n (□) con (A) Θ_{Se} y (B) Θ_{Te} para un electrodo de Pt(111)

progresivamente para dar un valor máximo de 1,75 para el caso del selenio y de 1,90 para el del telurio. Debido a la gran sensibilidad del valor de n a la presencia de especies de CO multienlazado, estos valores suponen que más de un 85 % del CO presente en la superficie está en forma de CO lineal.

X.7. CONCLUSIONES.

- Tanto el telurio como el selenio dificultan la oxidación del CO, cuando los adátomos rodean totalmente la molécula de CO. No existe un mecanismo de catálisis por transferencia de oxígeno del adátomo al CO ya que el adátomo se oxida con posterioridad a la oxidación de CO.
- La modificación del pico rédox del selenio inmediatamente después de la oxidación del CO supone la formación de una adcapa mixta Se-CO, en la que distribución de los adátomos de selenio se ha visto modificada por las presencia

de CO adsorbido. El telurio y el CO también presentan una estructura en capa mixta.

- La presencia de adátomos sobre la superficie del electrodo lleva a la desaparición de las especies de CO no lineales.
- Existe un efecto electrónico del telurio sobre la superficie del electrodo que lleva a estabilizar el CO adsorbido sobre la superficie del electrodo. El selenio no demuestra ningún efecto electrónico.

X.8. REFERENCIAS.

1. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz, *Surf. Sci.*, 289 (1993) 152.
2. I. Villegas y M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, 101 (1994) 1648.
3. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, en prensa.
4. M.P. Kiskinova, A. Szabò y T.J. Yates Jr., *Surf. Sci.*, 226 (1990) 237.
5. M.J. Llorca, E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 373 (1994) 217.
6. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 296 (1990) 191.
7. E. Herrero, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.*, 350 (1993) 73.
8. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, y J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 296 (1990) 191.
9. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz, *J. Catal.*, 152 (1995) 264.

10. J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi y M.A. Zamakhchari,
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1291.
11. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 297 (1993) 209.
12. M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 194 (1985) 261.
13. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci. 241 (1991) 11.
14. N. Kizhakevarian y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
15. W.-F. Lin, S.-G. Sun y Z.-W. Tian,
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 1.
16. C. McCallum, y D. Pletcher,
J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 277.
17. B. Love, J. Lipkowski,
"ACS symp. Series 378", cap. 33, (M.P. Soriga, ed.), Washington 1988.
18. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.

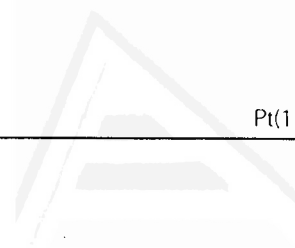
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO XI.

ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(100). ESTUDIO ELECTROQUÍMICO Y DE UHV.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El comportamiento del CO adsorbido sobre electrodos de Pt(111) es bastante conocido. Se han realizado estudios electroquímicos [1,2], de ultra alto vacío (UHV) [3,4], de espectroscopía FTIR [5,6,7] y también por microscopía de efecto túnel (STM) [8,9]. Dichos estudios han permitido tener un conocimiento bastante preciso del tipo de estructura que presenta el CO adsorbido sobre estos electrodos [9,5], del recubrimiento máximo alcanzable [9,10], y de su relación con el comportamiento electroquímico [11]. Por contra, el comportamiento del CO adsorbido sobre electrodos de Pt(100) ha recibido una menor atención. Existen varios estudios por FTIR [12,13,14] y otro realizado con STM [15]. Sin embargo, éste último no fue capaz de determinar la estructura de la adcapa de CO sobre un electrodo de Pt(100). Es, por tanto, interesante realizar un estudio de la estructura y comportamiento de la adsorción y oxidación del CO adsorbido sobre electrodos de Pt(100).

El ultra alto vacío permite la determinación de la estructura superficial de un adsorbato y su recubrimiento con técnicas como la difracción de electrones de baja energía (LEED) y la espectroscopía Auger. Estas técnicas se pueden aplicar a sistemas electroquímicos, acoplando una cámara con célula electroquímica a la cámara de vacío [3,16]. Una vez realizadas las experiencias de adsorción en la célula electroquímica, el electrodo es transferido a la cámara de vacío donde se caracteriza de forma *ex situ*. Como toda técnica *ex situ*, el UHV puede presentar algunos inconvenientes. El más importante de ellos es la necesidad de transferir el electrodo del sistema electroquímico al UHV, perdiendo todo control potencioestático del electrodo. En dicha transferencia puede suceder que el adsorbato que se desea caracterizar se desorba o sufra transformaciones estructurales, por lo que a la hora de interpretar los resultados siempre hay que tenerlo en cuenta. Para el presente caso, la adsorción del CO sobre electrodos de Pt(100), los datos indican que dicha transformación no ha tenido lugar.

XI.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES Pt(100).

La figura XI.1 muestra el voltograma correspondiente a la oxidación de un electrodo de Pt(100) recubierto a saturación con CO. Como para el electrodo de Pt(111), todos los sitios de adsorción del platino han sido bloqueados y no se observa ninguna respuesta de corriente, salvo la correspondiente al proceso de doble capa en la zona 0,1-0,8 V.

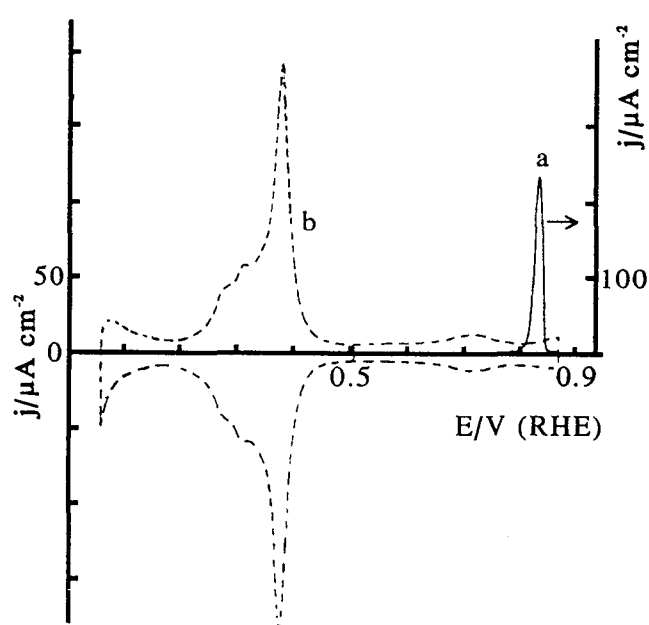


Figura XI.1 Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Pt(100) sin modificar. **a** oxidación del CO adsorbido ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y **b** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

La oxidación del CO da lugar a un pico muy agudo y que aparece a potenciales superiores a los encontrados para el plano (111) (a 0,85 V para el electrodo de Pt(111) frente a 0,90 V para el Pt(100)). Si se acepta que el mecanismo de oxidación del CO es un mecanismo de nucleación y crecimiento [17,18], es lógico pensar que el potencial al que aparece el pico de oxidación, que, como para todo proceso irreversible, está relacionado con la cinética de oxidación, sea dependiente de la estructura superficial del electrodo. Como para los potenciales a los que se oxida el CO la etapa determinante de la velocidad es el proceso de nucleación, la probabilidad de oxidar una primera molécula de CO, que hará de núcleo para la oxidación de las moléculas de su entorno, depende de la estructura y disposición del CO sobre la superficie del electrodo. Tampoco hay que descartar que en esta formación de los primeros núcleos de oxidación influyan otros factores, como la disposición y accesibilidad de las moléculas de agua, que son la fuente de oxígeno necesario para la oxidación del CO. Así se sabe que el agua forma estructuras ordenadas sobre superficies de Pt(111), pero no se encuentran evidencias de la existencia de dichas estructuras sobre superficies de Pt(100) [19].

Otra característica diferencial del comportamiento del electrodo de Pt(100) frente al de Pt(111), es la ausencia de preondas de oxidación del CO para potenciales en el rango entre 0,5 y 0,6 V. Esto indica que no existe ningún tipo de transformación de la estructura de CO que suponga una disminución del recubrimiento de CO, a diferencia de lo que ocurría en el caso de los electrodos de Pt(111) (véase apartado VIII.3). Las medidas de infrarrojo detectan únicamente una variación reversible de la intensidad relativa de las bandas del CO lineal y puente con el potencial [20]. Dicha variación puede atribuirse a la variación del acoplamiento entre las dos bandas al variar el potencial [21].

El elevado potencial de oxidación del CO hace que ésta coincida con el inicio de la formación de los óxidos superficiales sobre este plano. La formación de óxidos superficiales sobre la superficie del electrodo puede causar modificaciones de la estructura superficial del mismo [22,23], por lo que es aconsejable evitar la formación de óxido. Una forma de evitar la formación de óxido es reducir la velocidad de barrido del voltograma durante la oxidación del CO a 10 mV s^{-1} . El potencial de pico para la oxidación del CO, como todo proceso superficial irreversible, depende de la velocidad de barrido. Al reducir la velocidad de barrido se consigue que el proceso de oxidación del CO se adelante 60 mV y se evite el solapamiento con el inicio del proceso de oxidación superficial (fig. XI.1).

La estructura superficial del plano (100) es más abierta y tiene una mayor energía superficial que la correspondiente al plano (111), lo que hace que la superficie puede presentar fácilmente reconstrucciones que disminuyan la energía superficial. Así, se sabe que la superficie de Pt(100) está reconstruida en vacío, presentando una estructura hexagonal (también conocida como (5x20)) [24,25,26]. Dicha reconstrucción puede eliminarse en vacío por la adsorción de CO [24,26], entre otras moléculas. Medidas de STM en medios acuosos han determinado que la estructura superficial del platino cuando el CO está adsorbido sobre el plano de Pt(100) es la (1x1) [15]. El único dato que queda por determinar es la estructura de la superficie de Pt(100) cuando se encuentra en medio acuoso y que constituye el estado final del proceso de oxidación del CO.

Se sabe que los procesos de transformación superficial son relativamente lentos [27] en comparación con los procesos de adsorción-desorción de adátomos y de carga y descarga de doble capa. Si el electrodo de Pt(100) estuviese reconstruido en medio acuoso, debería producirse un proceso lento de transformación superficial hacia la estructura reconstruida una vez que el CO ha sido oxidado, que probablemente tardará más tiempo que el necesario para registrar completamente el perfil de adsorción de hidrógeno. La adsorción de hidrógeno sobre platino es un proceso extremadamente sensible a la estructura superficial; cualquier cambio en ella se refleja en perfil voltamétrico [22,23]. Tras la oxidación del CO, el perfil voltamétrico registrado es el mismo que el obtenido para un electrodo de Pt(100) después del tratamiento térmico. Por tanto, la adsorción de CO no ha alterado la estructura superficial inicial del electrodo, que es la misma que existe en presencia de CO adsorbido, es decir una estructura (1x1). Datos *ex situ*, obtenidos con técnicas de UHV, confirman que el electrodo de Pt(100) no está reconstruido en medios acuosos [28].

XI.2. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO. MÉTODO DE DESPLAZAMIENTO POR YODO.

El proceso de oxidación supone un gran cambio en las propiedades de la doble capa del electrodo. Antes de la oxidación del CO, con el CO adsorbido sobre la superficie, el valor de la capacidad integral del electrodo es de $14 \mu\text{F cm}^{-2}$, y tras la oxidación del mismo, dicho valor es de $130 \mu\text{F cm}^{-2}$. Este cambio en la capacidad de la doble capa tiene como consecuencia que tenga lugar una transferencia de carga para restablecer el valor de la carga de doble capa tras la oxidación del CO al valor correspondiente para una superficie de Pt(100) limpia. Además, al potencial final de la oxidación del CO existen aniones adsorbidos, que no estaban presentes cuando el CO estaba adsorbido. Esta adsorción de aniones también lleva asociada una transferencia de carga [29,30,31]. Por tanto, la carga de oxidación de CO lleva asociada dos contribuciones adicionales, una carga de doble capa y otra de adsorción de aniones. Se

trata, pues, de un caso muy similar al presentado para los electrodos de Pt(111). Siguiendo con el razonamiento del apartado VIII.4, podemos poner que:

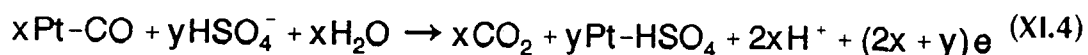
$$Q_{CO} = q_{CO} - (Q_f - Q_i) \quad (XI.1)$$

$$Q_f = (E_f - E_{pzc})K + Q_{Pt}^{aniones} \quad (XI.2)$$

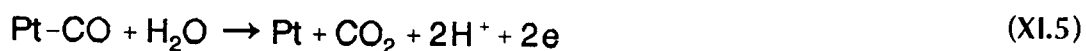
$$Q_i = (E_i - E_{pzc}^{CO})K^{CO} \quad (XI.3)$$

La determinación de la carga asociada a la adsorción de aniones para el caso del electrodo de Pt(100) no es fácil, a diferencia de lo que ocurre para el electrodo de Pt(111), donde $Q_{Pt}^{aniones}$ es la carga de los estados inusuales. Para el electrodo de Pt(100), el proceso de adsorción de aniones está solapado con el proceso de desorción de hidrógeno [31], por lo que la determinación de $Q_{Pt}^{aniones}$ no puede hacerse de forma voltamétrica.

Para resolver dicho problema, se va a realizar una estimación del valor de $(Q_f - Q_i)$ por el método de desplazamiento por yodo. Cuando se oxida el CO y suponiendo que en el proceso de adsorción-desorción de anión bisulfato se transfiera un electrón, sobre la superficie del electrodo se produce la siguiente reacción:



que se puede desdoblar en dos procesos separados:



Como se ha indicado en el párrafo anterior, todas estas reacciones implican un cambio adicional en la carga de doble capa del electrodo. La carga asociada a la reacción XI.5 es la que se necesita conocer para calcular el recubrimiento de CO.

La adsorción de yodo sobre platino es un proceso similar a la adsorción de CO. El yodo se encuentra descargado sobre la superficie del electrodo [32,33], y desplaza todas las especies adsorbidas sobre la superficie. La reacción de adsorción de yodo para

un potencial en el cual los aniones bisulfato están adsorbidos sobre la superficie es la siguiente:



Como para el caso del CO también se tiene un proceso de descarga de doble capa asociado a este proceso de adsorción de yodo. La carga transferida por esta reacción puede servir para calcular la carga Q_r - Q_i .

La forma de determinar la carga transferida por la adsorción de yodo es la siguiente:

1. El potencial del electrodo se fija en el límite superior de la oxidación del CO, a 0,97 V.
2. En la célula se introduce una mezcla de gas Ar+I₂, que se obtiene al hacer pasar una corriente de argón sobre un lecho de yodo sólido. Parte del yodo vapor se disuelve en el electrolito y llega a la superficie del electrodo, adsorbiéndose sobre ella. En este proceso, el yodo desplaza a las especies inicialmente adsorbidas sobre el electrodo.
3. Se registra la corriente transitoria asociada al proceso de adsorción del yodo y se determina la carga transferida en el mismo.

La elección del potencial al que se registra la transitoria es crítica. Potenciales elevados pueden suponer una oxidación extensiva de la superficie, y a potenciales bajos, los restos de yodo que no se adsorben se pueden reducir a yoduro, dando una contribución de corriente adicional a la transitoria de adsorción de yodo.

La carga medida en la transitoria de adsorción de yodo se puede expresar de la siguiente forma:

$$Q_f = (E_f - E_{pzc}^I) K^I - (E_f - E_{pzc}) K - Q_{Pt}^{aniones} \quad (XI.8)$$

Como la capacidad de la doble capa del electrodo recubierto por yodo ($11 \mu\text{F cm}^{-2}$) es similar a la del electrodo recubierto por CO ($14 \mu\text{F cm}^{-2}$) y muy inferior a la del electrodo de Pt(100) limpio ($130 \mu\text{F cm}^{-2}$), se puede poner que:

$$\begin{aligned} Q_f - Q_i &= (E_f - E_{pzc}) K + Q_{Pt}^{aniones} - (E_i - E_{pzc}^{CO}) K^{CO} \\ &\approx (E_f - E_{pzc}) K + Q_{Pt}^{aniones} - (E_f - E_{pzc}^I) K^I = -Q_i \end{aligned} \quad (XI.9)$$

al ser los términos $(E_i - E_{pzc}^{CO}) K^{CO}$ y $(E_f - E_{pzc}^I) K^I$ despreciables respecto al resto de las contribuciones de carga. De esta forma, la carga de la transitoria de adsorción de yodo, proporciona el valor de la corrección de la carga para obtener la carga neta de la oxidación del CO.

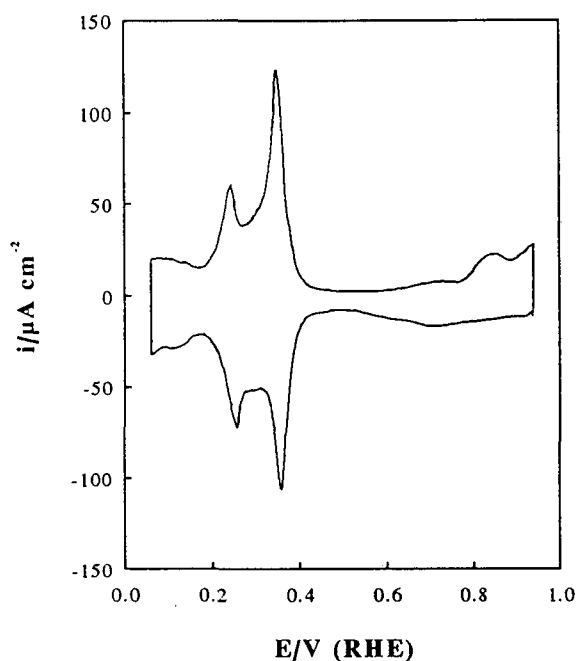


Figura XI.2. Perfil voltamétrico del electrodo de Pt(100) utilizado en UHV en H_2SO_4 0,5 M.

haya una serie de defectos concentrados en los bordes de grano. La presencia de estos defectos es prácticamente invisible a técnicas como el LEED, sensible al orden a larga distancia, pero resultan apreciables en la voltametría. Existe además un factor adicional,

Como posteriormente se van a realizar medidas en UHV, para poder hacer una comparación válida entre los valores de recubrimiento obtenidos en ambos medios es necesario utilizar el mismo tipo de electrodo. Los electrodos usados en UHV tienen, por razones de las técnicas a emplear, un área unas 30 veces superior a los fabricados por el método de Clavilier, empleados hasta ahora en el estudio electroquímico. Normalmente están compuestos por varios granos monocristalinos, lo que hace que, a pesar de tener un buen orden a larga distancia,

que incide en el aumento de los defectos, y es el paso de la estructura hexagonal encontrada en UHV a la (1x1) en medio acuoso. La estructura hexagonal presenta un 20% de átomos superficiales más que la estructura (1x1). Al desaparecer la reconstrucción superficial, estos átomos de más pasan a posiciones de defecto [34]. La figura XI.2 muestra el perfil voltamétrico de un electrodo de Pt(100) en H_2SO_4 0,5 M, donde el pico que aparece a 0,27 V es indicativo de la presencia de sitios de borde de terraza con simetría (100) [22]. El registro de las transitorias de adsorción de yodo se realizó con este electrodo. Sin embargo, la presencia de defectos no influye en la determinación del valor de Θ_{CO} . Electrodo sin defectos proporcionan el mismo valor del recubrimiento de CO (véase apartado XI.3).

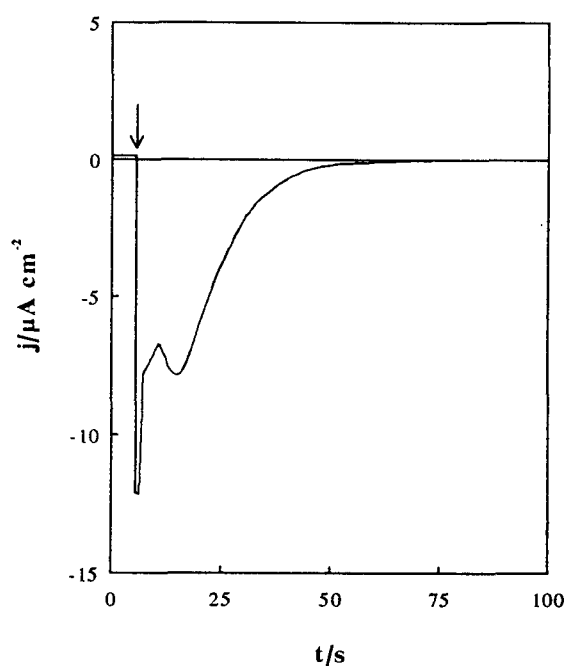


Figura XI.3. Transitoria de adsorción de yodo sobre un electrodo de Pt(100) para un potencial de 0.96 V.

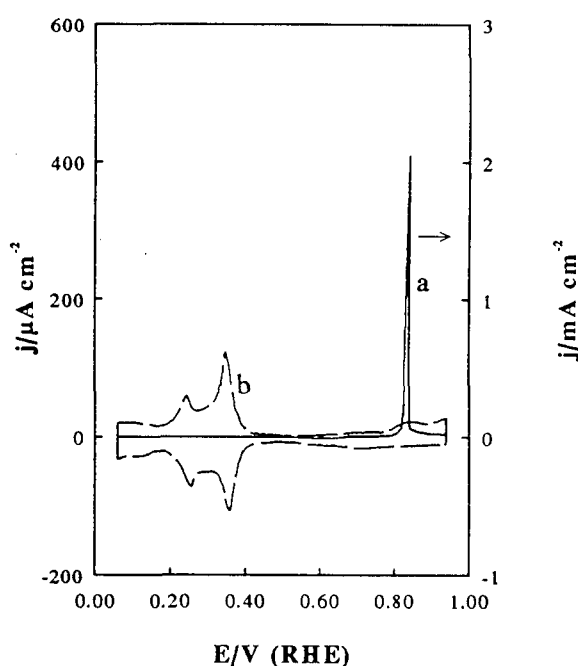


Figura XI.4. Adsorción y oxidación de CO sobre el electrodo Pt(100) usado en UHV. **a** y **b** como en figura XI.1.

La transitoria de adsorción de yodo obtenida para dicho electrodo se muestra en la figura XI.3. Se trata de una transitoria de reducción, como sería de esperar por la reacción XI.7. La carga de reducción asociada a dicha transitoria es de $-166 \pm 10 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Una vez que se ha determinado Q_{CO} , el recubrimiento de CO se calcula por la siguiente ecuación:

$$\Theta_{\text{CO}} = \frac{\frac{1}{2} Q_{\text{CO}}}{210} \quad (\text{XI.10})$$

donde 210 C cm^{-2} es la carga correspondiente a un proceso superficial que transfiera un electrón por átomo de platino.

Las experiencias de adsorción y oxidación del CO sobre el electrodo de Pt(100) se muestran en la figura XI.4. En este caso, como las medidas de desplazamiento de yodo se han realizado a $0,96 \text{ V}$, interesa que el final de la oxidación del CO sea aproximadamente este valor, por lo que la velocidad de registro del pico de oxidación del CO fue a 50 mV s^{-1} . La carga medida bajo el pico de oxidación del CO es de $488 \mu\text{C cm}^{-2}$, que una vez corregidos con la carga de la transitoria de yodo dan $322 \mu\text{C cm}^{-2}$, lo que proporciona un recubrimiento de CO de $0,77 \pm 0,04$. Este valor de recubrimiento es sensiblemente inferior al encontrado en la literatura ($0,85 \pm 0,05$) [12,13,14]. La diferencia con el valor dado en este trabajo viene dada por el distinto método de corrección de la carga de oxidación de CO usado para calcular el recubrimiento de CO.

XI.3. CARACTERIZACIÓN POR UHV DE LAS ESTRUCTURAS DE CO ADSORBIDO.

Tras la preparación habitual de la superficie de Pt(100) (bombardeo con argón durante 10 minutos y calentamiento durante 30 minutos), se obtiene el diagrama LEED característico de una superficie de Pt(100) con una reconstrucción hexagonal [24,26]. El espectro de Auger no muestra más que los picos característicos del platino limpio (fig XI.5A).

La adsorción de CO se realiza en la célula electroquímica acoplada al sistema de UHV, a un potencial de $0,1 \text{ V}$. Una vez que se ha realizado la adsorción de CO, el electrodo se enjuaga con disolución electrolítica que no contiene CO para eliminar todas las trazas de CO no enlazado a la superficie. Tras este paso, el electrodo se transfiere a la cámara de alto vacío. Para verificar que la adcapa de CO no sufre cambios por la transferencia al UHV, se deja la muestra unos 20 minutos en la cámara

y se vuelve a transferir el electrodo a la célula electroquímica. Allí, el electrodo se pone en contacto con la disolución de H_2SO_4 0,5 M, donde se determina el recubrimiento de CO. Para estos casos, el recubrimiento calculado fue de $0,75 \pm 0,07$, valor este que está dentro del margen de error del encontrado para los casos en que no existe transferencia a sistemas de alto vacío. Se puede afirmar por tanto que la transferencia a alto vacío no afecta a la adcapa de CO.

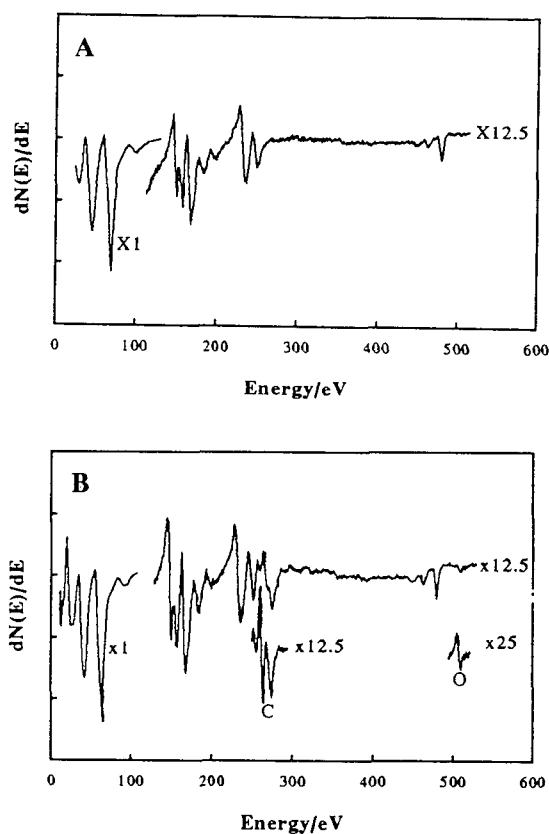


Figura XI.5. Espectro Auger de la superficie de Pt(100), usando electrones primarios con una energía de 800 eV, para (A) la superficie de platino limpia y (B) tras la adsorción de CO.

Este diagrama corresponde a una estructura superficial tipo Pt(100) $c(4 \times 2)$ -CO [24,37]. La distribución de las manchas del LEED indica que la reconstrucción de la superficie tipo hexagonal, ha desaparecido para dar una estructura del substrato tipo Pt(100) (1×1) , tal como indica la bibliografía [24,26]. El diagrama $c(4 \times 2)$ se encontró en todas las experiencias de transferencia de la superficie, aunque la relación señal/fondo vario de unas experiencia a otras.

El espectro Auger de la superficie de Pt(100) con CO adsorbido muestra, aparte de los picos característicos del platino, dos señales más, una proveniente del átomo de carbono y otra del átomo de oxígeno de la molécula de CO (fig. XI.5B). La señal localizada entre 260 y 275 eV es típica de carbono en CO adsorbido químicamente o en carbonilos metálicos [35]. El recubrimiento calculado a partir del espectro Auger es de $0,79 \pm 0,09$ [36], lo que está de acuerdo con el valor obtenido en la experiencias voltamétricas.

La adsorción de CO sobre un electrodo de Pt(100) da lugar al diagrama LEED mostrado en la figura XI.6.

Este diagrama corresponde a una estructura superficial tipo Pt(100) $c(4 \times 2)$ -CO [24,37].

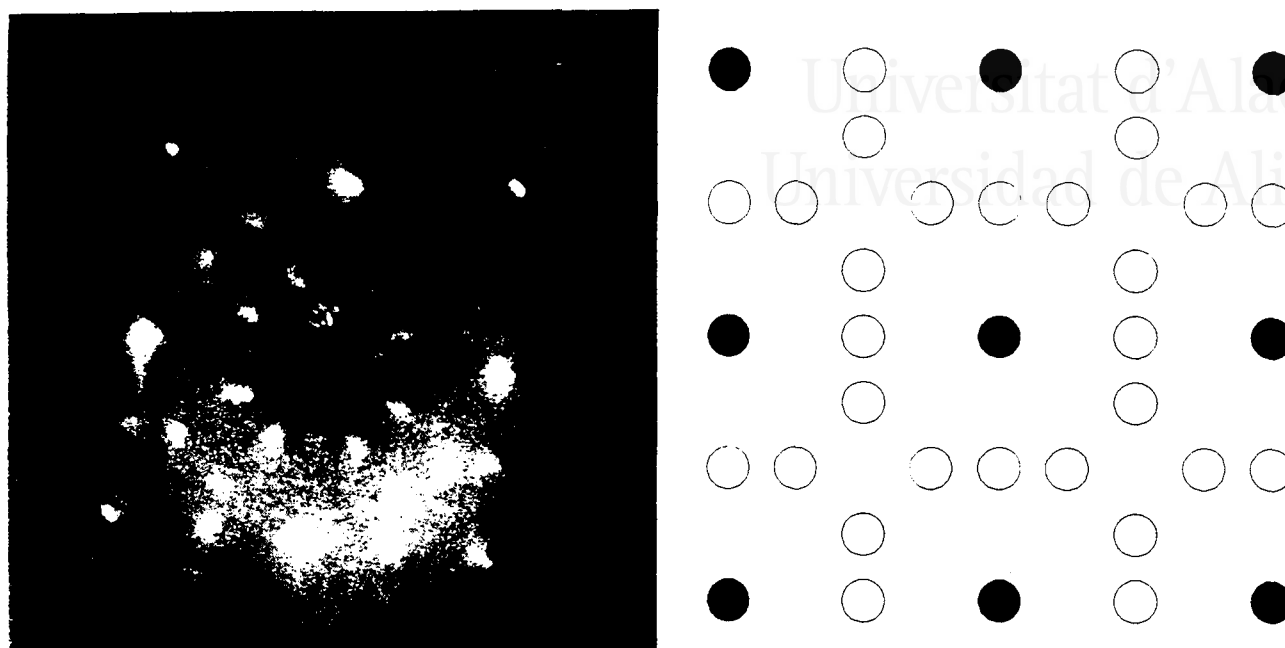


Figura XI.6. A, Diagrama de LEED obtenido para el CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(100). (Energía, 94,9 eV). B Esquema del diagrama de LEED mostrado en A.

Dentro de la geometría $c(4 \times 2)$, el recubrimiento de CO debe ser un múltiplo de 0,25, recubrimiento más bajo que puede tener una estructura con una simetría $c(4 \times 2)$. De acuerdo con los datos electroquímicos, el recubrimiento ha de ser 0,75. La estructura Pt(100) $c(4 \times 2) - \Theta_{\text{CO}} = 0,75$ ha sido descrita con anterioridad para la adsorción de monóxido de carbono en fase gaseosa [24,26]. Por tanto se puede afirmar que existe una gran similitud entre las estructuras del CO adsorbido encontradas en fase gaseosa y en sistemas electroquímicos.

Existen más similitudes entre el CO adsorbido en fase gaseosa y en medios electroquímicos. Weaver *et al.* [12] encontraron que la relación entre las intensidades de las bandas correspondientes el CO lineal y al CO puente era de 0,3 para un potencial de 0,05 V (RHE). La misma relación se puede encontrar para los datos mostrados en la referencia [38]. Para el CO adsorbido sobre una superficie de Pt(100) sin reconstruir, proporciona una relación de 0,23. Este valor es también próximo al encontrado por Norton *et al.* usando espectroscopía de alta resolución de pérdida de energía de electrones (HREELS) [39], usando las mismas condiciones que en el trabajo

anterior. Como podemos asumir que en medios electroquímicos la superficie del electrodo de Pt(100) está sin reconstruir [28], las semejanzas entre el comportamiento de la adcapa de CO adsorbidas sobre superficies de Pt(100) en ambos medios son notables.

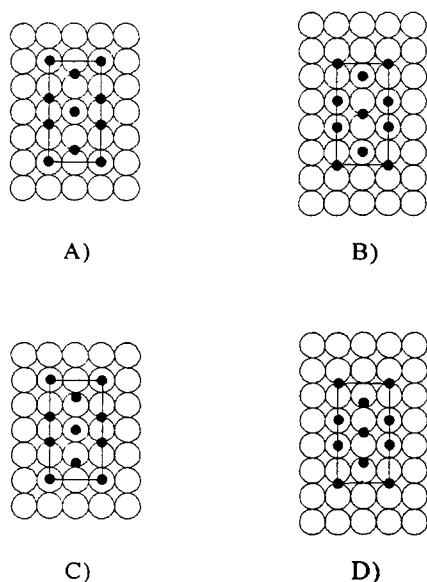


Figura XI.7. Posibles estructuras para Pt(100) $c(4 \times 2) - \Theta_{CO} = 0,75$, de acuerdo con la referencia [37].

La notación general de la estructura Pt(100) $c(4 \times 2) - \Theta_{CO} = 0,75$, puede corresponder a cuatro estructuras distintas, de acuerdo con los trabajos publicados por Biberian [37]. Estas estructuras difieren en la posición en la que las moléculas de CO están adsorbidas (fig. XI.7). En todas ellas, existe una proporción de moléculas que está adsorbidas como CO lineal y otras en posición de puente. Los espectros IR indican que ambos tipos de enlaces están presentes en la adcapa de CO sobre un electrodo de Pt(100), por lo que las cuatro son posibles. Sin embargo, la diferenciación entre ambas se hace difícil. Las intensidades de las bandas de absorción del CO lineal y puente no sólo dependen de la cantidad de moléculas que hay en cada configuración, sino también de las distintas absorptibilidades molares [12], y del acoplamiento entre ellas [9]. Además, la asignación de las bandas a cada un tipo de molécula enlazada puede ser incierta [21]. De esta forma, a partir del área integrada bajo cada banda de CO en el espectro SNIFTIR, no se puede obtener una relación de CO lineal/CO puente que sirva para discernir entre las cuatro estructuras propuestas.

XI.4. CONCLUSIONES.

- El CO adsorbido sobre el electrodo de Pt(100) se oxida dando un pico voltamétrico a 0,84 V ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$). La adsorción de CO no altera la estructura superficial del electrodo.
- Las transitorias de adsorción de yodo permiten determinar el recubrimiento de CO a partir de la carga de oxidación de CO. El recubrimiento de CO obtenido es de $0,77 \pm 0,04$
- La estructura del CO adsorbido determinada por LEED es Pt(100) $c(4 \times 2) - \Theta_{\text{CO}} = 0,75$. Esta estructura es la misma que la obtenida para el CO adsorbido en sistemas de UHV.
- Los valores de recubrimiento de CO determinados por Auger ($0,79 \pm 0,09$), a partir del diagrama LEED (0,75) y por medidas electroquímicas ($0,77 \pm 0,04$) son concordantes.

XI.5. REFERENCIAS.

1. J.M. Feliu, J.M. Orts, A. Fernández-Vega, A. Aldaz, y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 296 (1990) 191.
2. J.M. Orts, A. Fernández-Vega, J.M. Feliu, A. Aldaz, y J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 327 (1992) 261.
3. D. Zurawski, M. Wasberg, y A. Wieckowski, J. Phys. Chem., 94 (1990) 2076.
4. D. Zurawski y A. Wieckowski, Langmuir, 8 (1992) 2317.
5. F. Kitamura, M. Takahashi y M. Ito, Surf. Sci., 223 (1989) 493.

6. Y. Kinomoto, S. Watanabe, M. Takahashi y M. Ito,
Surf. Sci., 242 (1991) 538.
7. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 92 (1989) 4582.
8. I. Oda, J. Inukai y M. Ito,
Chem. Phys. Lett., 203 (1993) 99.
9. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 101 (1994) 1648.
10. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Catal, 152 (1995) 264.
11. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
12. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 94 (1990) 5095.
13. M.J. Weaver, S.-C. Chang, L.-W.H. Leung, H. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk y A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 327 (1992) 247.
14. S.-C. Chang, L.-W.L. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 5341.
15. C.M. Vitus, S.-C. Chang, B.C. Schardt y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 95 (1991) 7559.
16. M. Wasberg, L. Palaikis, S. Wallen, M. Kamrath y A. Wieckowski,
J. Electroanal. Chem., 256 (1988) 51.
17. C. McCallum, y D. Pletcher,
J. Electroanal. Chem. 70 (1976) 277.
18. B. Love y J. Lipkowski,
"ACS symp. Series 378", cap. 33, (M.P. Soriga, ed.), Washington 1988.

19. P.A. Thiel y T.E. Madey,
Surf. Sci. Rep. 7 (1987) 211.
20. S. Watanabe, Y. Kinomoto, F. Kitamura M. Takahashi y M. Ito,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 54 (1990) 1205.
21. M.E. Davila, M.C. Asensio, D.P. Woodruff, K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, P. Gardner, V. Fritzsche, A.M. Bradshaw, J.C. Conesa y A.R. González-Elipe,
Surf. Sci., 311 (1994) 337.
22. J. Clavilier y D. Armand,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 177.
23. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 269, (1989) 175.
24. P.R. Norton, J.A. Davies, D.K. Kreber, C.W. Sitter y T.E. Jackman,
Surf. Sci., 108 (1981) 205.
25. G.A. Somorjai,
"Chemistry in two dimensions, surfaces", Cornell University Press, Ithaca 1981,
p. 143.
26. P.A. Thiel, R.J. Behm, P.R. Norton y G. Ertl,
Surf. Sci., 121 (1982) L553.
27. A. Hamelin
J. Chim. Phys., 88 (1991) 1453.
28. M.S. Zei, N. BAtina y D.M. Kolb,
Surf. Sci. Lett., 306 (1994) L519.
29. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu, y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem. 330 (1992) 489.
30. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 372 (1994) 265.
31. R. Gómez,
Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1994.

32. R.F. Lane y A.T. Hubbard,
J. Phys. Chem., 79 (1975) 808.
33. R.W. Evans, D. Gofrey, B. Cowie y G.A. Attard,
J. Electroanal. Chem., 304 (1992) 365.
34. B.M. Ocko, J. Wang, A. Davenport y H. Isaacs,
Phys. Rev. Lett., 65 (1990) 1466.
35. M.D. Baker, N.D.S. Canning y M.A. Chesters,
Surf. Sci., 111 (1981) 452.
36. P. Mrozek y A. Wieckowski,
datos sin publicar.
37. J.P. Biberian y M.A. Van Hove,
Surf. Sci., 118 (1982) 443.
38. F.T. Wagner, R. Martin, M. Tüshaus, A.M. Bradshaw,
J. Electron Spectrosc. Relat. Phenon., 54/55 (1990) 1205.
39. R.J. Behm, P.A. Thiel, P.R. Norton y G.J. Ertl,
J. Chem. Phys., 78 (1983) 7437.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO XII.

ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(100) MODIFICADOS POR ANTIMONIO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

De la misma forma que ocurría para el arsénico y el bismuto irreversiblemente adsorbidos sobre un electrodo de Pt(111), el pico de oxidación superficial del antimonio adsorbido sobre electrodos de Pt(100) aparece a potenciales inferiores al correspondiente a la oxidación del CO sobre este plano sin modificar. Se ha visto con anterioridad que el cambio en el estado de oxidación del adátomo influye notablemente en el proceso de oxidación del CO. Por tanto es de esperar un comportamiento similar para el caso de la oxidación del CO sobre electrodos de Pt(100) modificados por antimonio.

XII.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES SB-PT(100).

Ya se ha mostrado en el apartado XI.1 que la oxidación del CO sobre electrodos de Pt(100) tiene lugar a potenciales relativamente elevados y que solapan con la oxidación de la superficie [1,2], por lo que es aconsejable reducir la velocidad de barrido durante la oxidación del CO. Por este motivo, el registro del barrido de oxidación del CO se va a realizar en todos los casos a 10 mV s^{-1} . Como el proceso de oxidación superficial del adátomo tiene lugar antes que el pico de oxidación del CO, esta velocidad puede permitir la separación entre los dos procesos de oxidación.

En la figura XII.1 se muestra el comportamiento para la adsorción y oxidación del CO de los electrodos de Pt(100) modificados por antimonio. Como puede observarse, la presencia de cantidades pequeñas de antimonio sobre la superficie del electrodo (fig. XII.1A), muestra ya una clara influencia en la oxidación del CO, si se compara con el resultado obtenido para electrodos de Pt(100) sin modificar (fig. XII.2). El pico de oxidación del CO aparece a un potencial de 0,78 V, 60 mV más bajo que sobre la

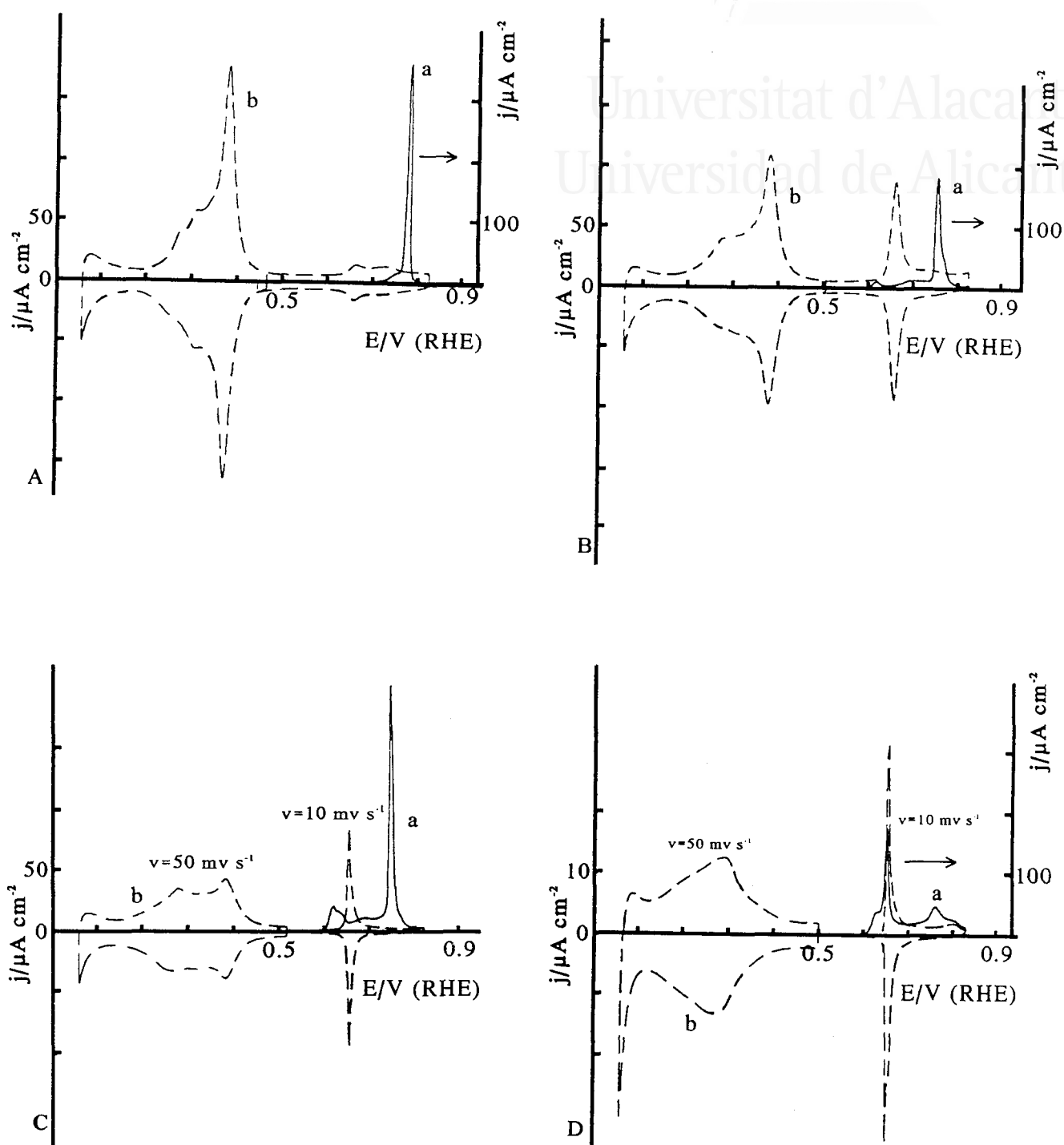


Figura XII.1. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Sb-Pt(100) en H_2SO_4 0,5 M con (A) $\Theta_{\text{Sb}}=0,03$, (B) $\Theta_{\text{Sb}}=0,12$, (C) $\Theta_{\text{Sb}}=0,40$ y (D) $\Theta_{\text{Sb}}=0,48$. a oxidación del CO adsorbido ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y b recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

superficie sin modificar. Si el recubrimiento de antimonio aumenta, aparece un segundo pico a un potencial más negativo que el anterior, y más negativo que el pico rédox del adátomo (fig. XII.1B y C). Cuando el recubrimiento del adátomo se aproxima al recubrimiento máximo alcanzable para el substrato de Pt(100) ($\Theta_{sb}=0,50$), el pico a potenciales más bajos aparece desdoblado en varios procesos, de los cuales el potencial del proceso principal coincide con el potencial del pico rédox del adátomo en ausencia de CO sobre la superficie (fig. XII.1D). Teniendo en cuenta que tras la oxidación del CO se observa el proceso de reducción del antimonio, el pico que aparece a potenciales entre 0,6 y 0,7 V puede ser asignado al proceso de oxidación del adátomo adsorbido superficialmente.

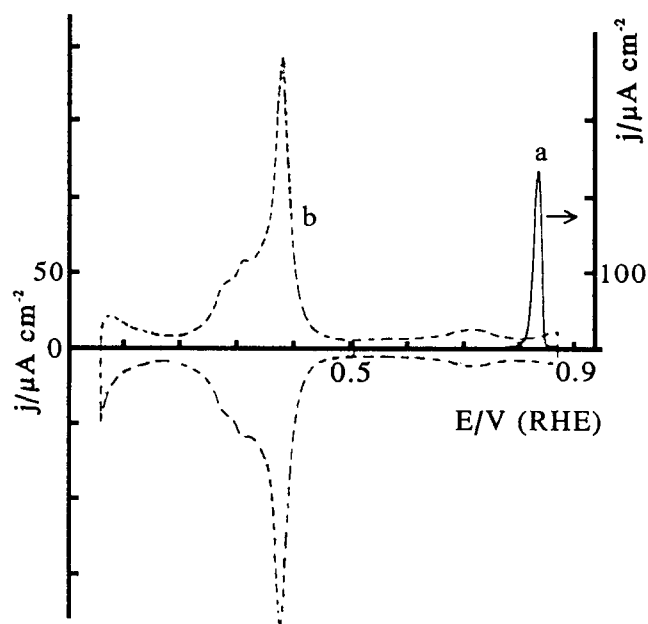


Figura XII.2. Adsorción y oxidación de CO sobre un electrodo Pt(100) sin modificar. **a** y **b** como en figura XII.1.

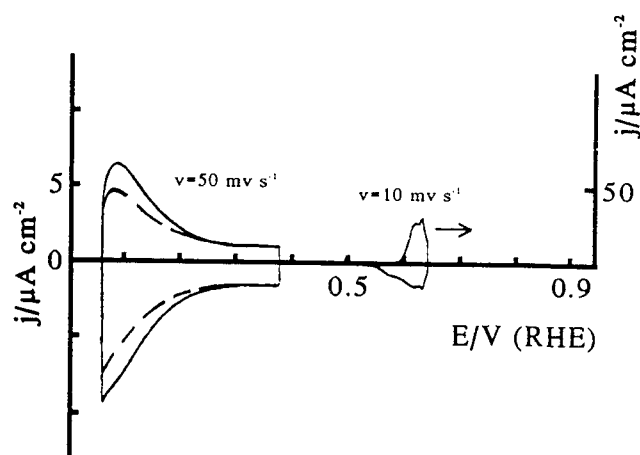


Figura XII.3. Oxidación parcial de CO sobre un electrodo Sb-Pt(100) en H_2SO_4 0,5 M con $\Theta_{sb}=0,40$.

La confirmación de esta hipótesis se presenta en la figura XII.3. En esta experiencia, el límite superior de potenciales del barrido voltamétrico se fijó en 0,65 V. Tras bloquear totalmente todos los estados de adsorción del platino por CO (fig. XII.3, línea discontinua), se procedió a registrar el barrido hasta 0,65 V (potencial del pico rédox del adátomo en ausencia de CO en la superficie). Existe un proceso de oxidación que

comienza hacia 0,6 V y que tiene asociado un proceso de reducción que comporta aproximadamente la misma carga. Cuando se registra el barrido en la zona de los estados de adsorción del platino, se observa que la carga asociada a estos estados no ha variado sustancialmente. Se puede concluir que no ha existido una oxidación del CO en cantidades significativas en el barrido hasta 0,65 V y que el pico de oxidación que aparece a potenciales más negativos corresponde al proceso de oxidación superficial del adátomo, que ha sido desplazado de su valor de potencial usual hacia un potencial inferior y modificado considerablemente.

El desplazamiento del pico rédox del adátomo hacia potenciales más negativos en presencia de CO sobre la superficie supone la existencia de una serie de interacciones laterales Sb-CO sobre la superficie que desestabilizan la forma reducida del antimonio frente a su forma oxidada. Este comportamiento es similar al observado para los electrodos de Pt(111) modificados por arsénico [3]. Las interacciones laterales también afectan al proceso de reducción del adátomo. Como se ha visto en la figura XII.3 la reducción posterior del antimonio en presencia de CO da lugar a un pico menos reversible que en ausencia de éste.

Como en los casos anteriores, las interacciones también pueden ser detectadas por espectroscopía infrarroja. Para el caso presente existe un estudio realizado por Weaver *et al.* que estudia la variación de las bandas de CO con el recubrimiento de antimonio [4,5]. La banda del CO lineal, que aparece al rededor de 2050 cm^{-1} , no sufre desplazamiento aparente al adsorber antimonio sobre la superficie. Este hecho puede llevar a pensar que no existe un efecto electrónico del antimonio sobre la superficie del electrodo que se traduzca en una estabilización/desestabilización del CO adsorbido. Sin embargo hay que tener en cuenta que al disminuir el recubrimiento de CO sobre un electrodo de Pt(100), la banda de CO lineal se desplaza hacia números de onda menores, ya que disminuyen los acoplamientos CO-CO [6,7]. Al aumentar la cantidad de antimonio sobre la superficie y por consiguiente disminuir el recubrimiento de CO, debe esperarse un desplazamiento de la banda de CO lineal hacia números de onda menores, en ausencia de cualquier efecto electrónico. Como el efecto encontrado es que la banda de CO lineal no se desplaza, tiene que haber un efecto electrónico que

compense la disminución del acoplamiento CO-CO y que haga que la banda de CO lineal aparezca a números de onda mayores. Como ocurría en el caso de arsénico sobre el plano de Pt(111) [3], el efecto electrónico es el resultado de una donación de electrones por parte del platino al adátomo, que tiene como consecuencia una menor retrodonación a la molécula del CO y una desestabilización de la misma.

La separación de los procesos de oxidación del adátomo y de oxidación del CO supone una diferencia con respecto a la oxidación de CO sobre los sistemas Bi-Pt(111) y As-Pt(111) [3,8]. Para estos casos, el proceso de oxidación del adátomo aparece totalmente confundido con el proceso de oxidación del CO, sin que se pueda establecer una separación clara entre ambos procesos, ya que la oxidación del CO se inicia de forma conjunta con la oxidación del adátomo. Para el sistema Sb-Pt(100) se da una separación entre los dos procesos, con dos picos bien diferenciados. Sin embargo, existe una zona de potenciales intermedia donde se registra una corriente de oxidación significativa, que debe corresponder a los procesos de oxidación conjunta del CO y del adátomo.

Todas estas modificaciones en el comportamiento rédox del antimonio adsorbido sobre la superficie del electrodo de Pt(100) indican la existencia de una adcapa mixta Sb-CO sobre el electrodo. La presencia de una estructura en islas no podría explicar el cambio de potencial de oxidación de todos los adátomos de antimonio sobre la superficie del electrodo. De darse una estructura en islas, la cantidad de adátomos afectados por interacciones laterales con el CO sería pequeña y únicamente limitada a las zonas de frontera entre las islas. Las experiencias descritas hasta ahora demuestran que las interacciones laterales afectan a todas las moléculas de CO y a todos los adátomos de antimonio, por lo que una adcapa mixta es la estructura más lógica. La existencia de una adcapa mixta también ha sido propuesta tras los estudios de espectroscopía infrarroja *in situ* [5].

La modificación de la forma del pico de oxidación del antimonio con el recubrimiento del adátomo y en presencia de CO pone de manifiesto modificaciones en la estructura de la adcapa. Para recubrimientos de antimonio superiores a 0,25, el pico de

oxidación del antimonio aparece desdoblado y su potencial comienza a aproximarse al potencial usual en ausencia del CO. La aparición de un desdoblamiento en el pico supone la existencia de distintas interacciones Sb-CO según el entorno local. Para recubrimientos de antimonio inferiores a 0,25, la simetría del pico indica que todos los adátomos de antimonio tienen el mismo entorno local, es decir, todos los adátomos de antimonio se encuentran totalmente rodeados por moléculas de CO y aislados del resto de los adátomos de antimonio. Si el recubrimiento de antimonio supera el valor de 0,25, empiezan a aparecer agrupaciones de adátomos de antimonio, con lo que las interacciones de los adátomos de antimonio con el CO disminuyen y el pico redox se desplaza hacia potenciales más positivos y cercanos al potencial usual del proceso redox del adátomo. La existencia de distintos entornos Sb-CO, es decir, de distinto número de moléculas de CO y de adátomos de antimonio rodeando un adátomo de antimonio dado, hace que el pico redox aparezca desdoblado.

Si el recubrimiento de antimonio se aproxima al recubrimiento máximo ($\Theta_{\text{Sb}}=0,50$), se tiene que una gran parte de los adátomos se oxidan a su potencial usual, mientras que sólo una pequeña parte lo hace hacia potenciales inferiores. Por tanto, se puede inferir que, para esos recubrimientos, la mayoría de los adátomos de antimonio se encuentran totalmente rodeados por otros adátomos y sólo una pequeña parte de ellos tiene interacciones con el CO. Esto hace que su potencial de oxidación sea más negativo que el usual. Además, este hecho refuerza la hipótesis de formación de una capa mixta CO-Sb. Cuando el antimonio está totalmente rodeado por adátomos de su misma naturaleza, su pico redox aparece al potencial usual. Para recubrimientos bajos y medios de antimonio, si el pico redox no aparece a su potencial usual, sino que está desplazado, es porque los adátomos no están completamente rodeados por adátomos de antimonio sino que tienen moléculas de CO en su entorno, lo que supone la existencia de una adcapa mixta.

Para los sistemas As-Pt(111) y Bi-Pt(111) la oxidación del CO se catalizaba por la presencia del adátomo oxidado a través de una transferencia de un grupo oxigenado entre el adátomo y el CO [3,8]. Dicha transferencia de oxígeno ocurre inmediatamente después de la oxidación del adátomo. Para el sistema Sb-Pt(100), la disminución del po-

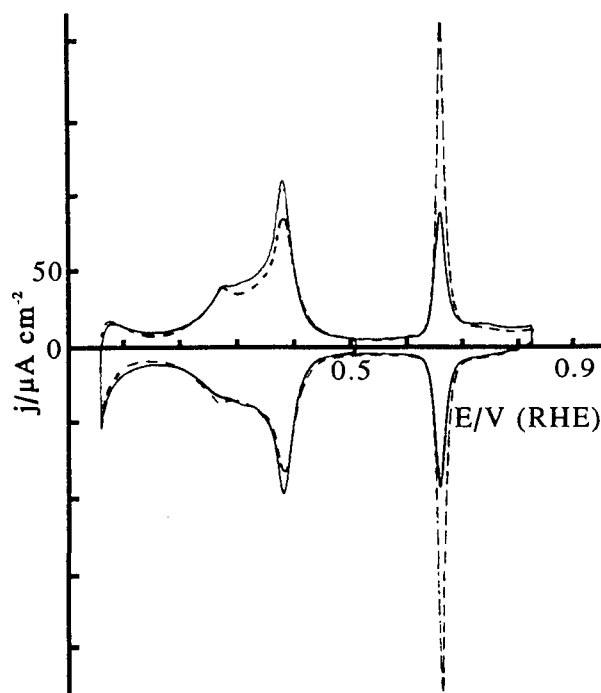


Figura XII.4. Comparación entre el perfil voltamétrico del electrodo Sb-Pt(100) antes de la adsorción de CO (línea discontinua) y tras la oxidación del mismo (línea continua), $\Theta_{Sb}=0,12$.

tencial de oxidación del CO supone la existencia del mismo tipo de catálisis. Sin embargo la separación entre los procesos de oxidación del adátomo y del CO implican que la transferencia del grupo oxigenado no es inmediata tras la oxidación del adátomo. Este hecho se estudiará con más detalle en el apartado XII.2.

Tras la oxidación del CO, el voltagrama recupera las características usuales de un electrodo de Pt(100) modificado por antimonio, pero con una menor cantidad de antimonio sobre la superficie. La figura XII.4

muestra la comparación entre el voltagrama antes de adsorción de CO y tras la oxidación del mismo (correspondiente a la figura XII.1B). En él se observa una disminución de la carga asociada al pico rédox del adátomo y un aumento de la carga de los estados de adsorción del Pt(100). El voltagrama presentado representa un caso extremo en la desorción de antimonio. Dependiendo de la concentración de la disolución de CO y del tiempo de adsorción, distintos valores en la disminución del recubrimiento del adátomo fueron obtenidos. Como en los casos anteriores, la desorción del adátomo ocurre por adsorción competitiva del CO. Debido a la diferencia entre los valores de recubrimiento antes de la adsorción de CO y tras la oxidación del mismo, todos los valores de recubrimiento vienen referidos a los valores obtenidos tras la oxidación del CO. Este dato refleja la concentración superficial del adátomo en el momento en que el CO está presente en la superficie del electrodo.

La desorción de antimonio no supone una modificación de la estructura superficial del electrodo. Como puede observarse, la desorción está acompañada con un incremento en la carga asociada a los estados de adsorción del electrodo de Pt(100),

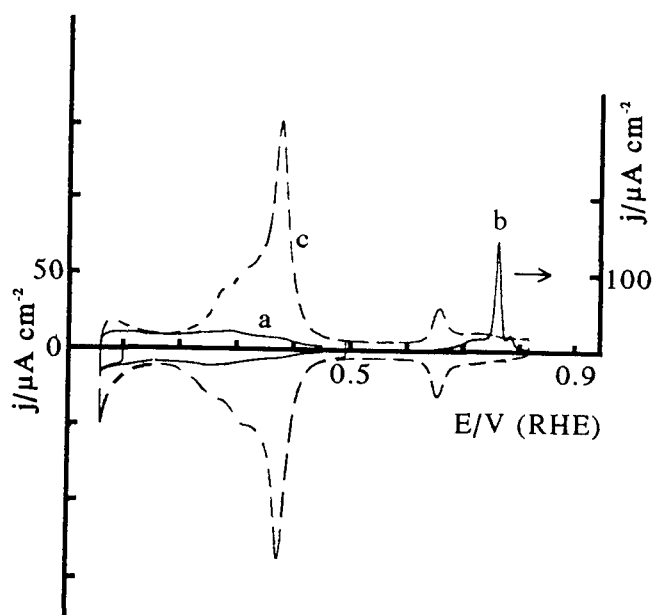


Figura XII.5. Experiencia de oxidación de CO sobre un electrodo Sb-Pt(100) con $\Theta_{Sb}=0,06$ con recubrimientos parciales de CO. **a** estado del electrodo tras al adsorción de CO, **b** oxidación del CO y **c** recuperación de las propiedades del electrodo tras la oxidación del CO.

en la superficie hace disminuir los estados de adsorción ligados al orden a larga distancia, lo que supone que existe una distribución uniforme del CO sobre la superficie del electrodo.

Para recubrimientos altos de antimonio, se pueden detectar las distintas interacciones Sb-CO. Si el CO se encuentra en la superficie en un recubrimiento próximo al de saturación (fig. XII.6B), el potencial del pico redox del adátomo se desplaza hacia potenciales negativos, como consecuencia de las interacciones Sb-CO. Si la concentración superficial del CO es baja, la presencia de CO no influye en el pico redox del adátomo, ya que el CO se sitúa en los sitios de adsorción más alejados del antimonio (fig. XII.6A).

especialmente en los estados ligados al orden a larga distancia (pico a 0,37 V). La carga de los estados de adsorción del platino y la carga de oxidación del antimonio siguen manteniendo la misma relación que antes de la adsorción del CO:

$$Q_{Pt}^{Sb} + Q_{Sb} = Q_{Pt}^{\circ} \quad (XII.1)$$

Otro punto interesante que hay que estudiar es el comportamiento electroquímico de los electrodos de Pt(100) modificados por antimonio con recubrimientos de CO que no bloquean totalmente la superficie (figs. XII.5 y 6). Para recubrimientos bajos de antimonio (fig. XII.5) la presencia de CO

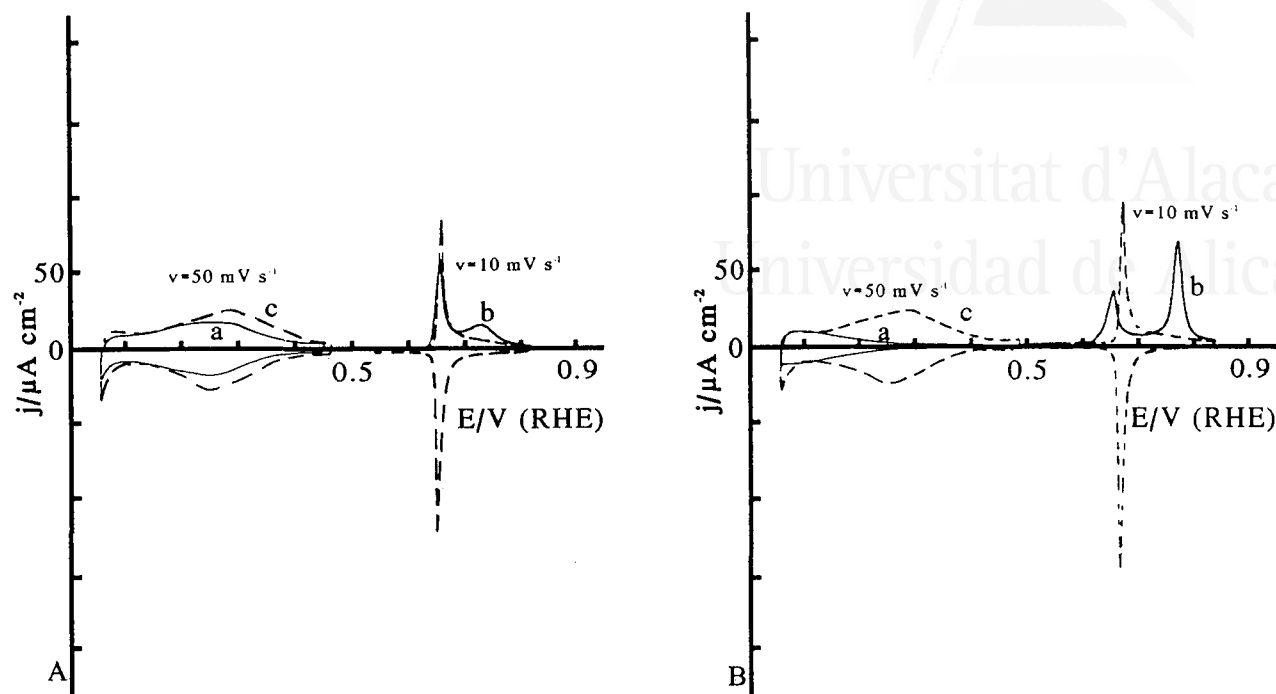


Figura XII.6. Dos experimentos de oxidación de CO sobre un electrodo Sb-Pt(111) con $\Theta_{\text{Sb}}=0,38$ con recubrimientos parciales de CO. **a**, **b** y **c** como en figura XII.5.

XII.2. ELECTROCATÁLISIS EN LA OXIDACIÓN DEL CO POR LA PRESENCIA DE ANTIMONIO ADSORBIDO.

Como se ha visto en el apartado anterior, la presencia de antimonio sobre la superficie del electrodo produce una catálisis de la oxidación del CO que se traduce en una disminución del potencial de oxidación del mismo. Como en los casos anteriores en los que se ha observado proceso de catálisis en la oxidación del CO, se ha procedido a realizar un estudio potencioestático de la oxidación del CO.

La figura XII.7 muestra la comparación de la transitoria de oxidación obtenida a 0,75 V para un electrodo de Pt(100) con un recubrimiento de antimonio de 0,05 y para un electrodo de Pt(100) sin modificar. Como cabía esperar, la oxidación del CO es de 7 a 8 veces más rápida sobre la superficie modificada por antimonio. Como en los casos de los sistemas As-Pt(111) y Bi-Pt(111) [3,8], se puede afirmar que la catálisis de la oxidación del CO se produce por un mecanismo de transferencia de oxígeno desde el adátomo hacia el CO.

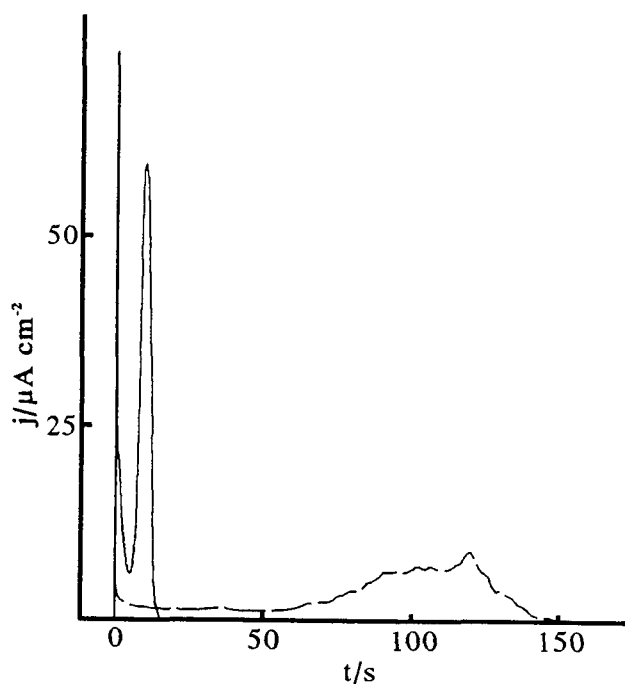


Figura XII.7. Transitoria de oxidación de CO para un potencial de 0,75 V para $\Theta_{\text{Sb}}=0,05$ (—) y $\Theta_{\text{Sb}}=0,00$ (- -).

Si se registran transitorias de oxidación del CO a potenciales inferiores de 0,7 V (potencial en el que todo el antimonio sobre la superficie se encuentra ya sobre su forma oxidada), la velocidad de oxidación del CO es lenta. Además, tras el registro de la transitoria, todavía quedan moléculas de CO sobre la superficie del electrodo que no han sido oxidadas. En estos casos, la transferencia de oxígeno no es lo suficientemente rápida como para oxidar totalmente el CO presente en la superficie.

En los voltogramas de oxidación de CO en presencia de antimonio se obtiene una separación superior a 100 mV entre el pico de oxidación del adátomo y el de oxidación del CO. De todos estos datos se desprende que la transferencia de oxígeno desde el adátomo oxidado a la molécula de CO sólo es efectiva a partir de 0,70 V, lo que justifica la separación entre el pico de oxidación del adátomo y el pico de oxidación del CO. El distinto comportamiento de los sistemas As-Pt(111) y Bi-Pt(111) frente al presente puede deberse a dos factores distintos:

- 1) La velocidad de transferencia entre del oxígeno entre el adátomo de antimonio sobre el plano (100) y el CO sólo es significativa para potenciales superiores a 0,70 V.
- 2) La velocidad de difusión del CO sobre la superficie del electrodo de Pt(100) no es lo suficientemente importante como para que todas la moléculas de CO se aproximen a un adátomo de antimonio y puedan ser oxidadas a potenciales inferiores a 0,70 V. De esta forma, únicamente se pueden oxidar las moléculas

de CO próximas a un adátomo de antimonio. Para el electrodo de Pt(111) se ha observado que la velocidad de migración es ya importante a partir de 0,5 V [9], lo que hace que la transferencia entre el CO y el adátomo oxidado sea efectiva a partir de esos potenciales (siempre que el adátomo se encuentre en su forma oxidada).

Esta última posibilidad parece menos probable que la primera. En efecto, para recubrimientos altos de antimonio sigue existiendo una separación entre el pico de oxidación del adátomo y el de oxidación de CO. Para estos recubrimientos, siempre hay un adátomo de antimonio en las proximidades de una molécula de CO, y por tanto no es necesaria una migración del mismo para que ocurra la transferencia de oxígeno.

Con los datos disponibles de la espectroscopía infrarroja, se puede tener un conocimiento más exacto de los factores que influyen en la catálisis. Las experiencias de oxidación transitoria del CO demuestran que el mecanismo principal en el proceso de oxidación catalítica del CO es una transferencia de oxígeno por parte del antimonio adsorbido. Por otra parte, los datos de infrarrojo indican la existencia de un efecto electrónico que desestabiliza la molécula de CO sobre la superficie del electrodo [5]. Por tanto, nos encontramos ante un caso similar al descrito para los electrodos de Pt(111) modificados por arsénico [3]: hay un mecanismo principal de catálisis por transferencia de oxígeno, con un segundo efecto electrónico. Sin embargo, el menor desplazamiento de la banda de CO lineal para los electrodos de Pt(100) modificados por antimonio con respecto a los de Pt(111) modificados por arsénico hace pensar que en el presente caso, el efecto electrónico sea menor.

Este mismo fenómeno de catálisis bifuncional ha sido encontrado en aleaciones policristalinas vítreas $Pt_{66}Sb_{34}$ [10], donde el CO se adsorbe sobre los sitios de platino y el antimonio proporciona el oxígeno necesario para la oxidación del CO.

XII.3. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO.

De la misma forma que sucedía para los electrodos de Pt(111) modificados por adátomos, la medida "bruta" de carga de oxidación del CO tiene que ser corregida para eliminar toda contribución de procesos distintos a la propia carga de oxidación del CO y que ocurren de forma conjunta con éste. En este caso el potencial superior elegido elimina toda contribución de la oxidación superficial del electrodo, pero junto con la oxidación del CO se da un proceso de carga de doble capa y de adsorción de aniones. Aunque los procesos de oxidación del adátomo y del CO presentan picos diferenciados, la determinación del potencial en dónde acaba el proceso de oxidación del antimonio y dónde empieza la oxidación del CO no es clara. Para evitar incertidumbre en la medida de carga de CO, ésta se ha medido de forma conjunta con la oxidación del adátomo. La carga de oxidación del antimonio se puede determinar fácilmente, ya que es la misma (aunque de signo contrario) que la obtenida en el proceso de reducción del antimonio tras la oxidación del CO, o la del proceso de oxidación del adátomo obtenida en el siguiente barrido voltamétrico.

Siguiendo el mismo desarrollo que el realizado en el apartado VIII.4 se puede poner:

$$Q_{CO} = q_{CO} - (Q_f - Q_i) \quad (XII.2)$$

$$Q_f = (E_f - E_{pzc}^{Sb}) K^{Sb} + Q_{Pt}^{aniones} + Q_{Sb} \quad (XII.3)$$

$$Q_i = (E_i - E_{pzc}^{CO}) K^{CO} + Q_{Pt}^{aniones,CO} \quad (XII.4)$$

Para los electrodos de Pt(111), la adsorción/desorción de aniones ocurría en un proceso separado de la adsorción de hidrógeno, lo que permitía una evaluación del término $(Q_f - Q_i)$ por coulombimetría a partir de los voltagramas obtenidos tras la oxidación del hidrógeno. Por contra, sobre los electrodos de Pt(100), los procesos de adsorción/desorción de hidrógeno y de aniones están solapados [11], lo que hace difícil su evaluación a partir de medidas de cargas obtenidas en los voltagramas. Con el fin de determinar el término $(Q_f - Q_i)$, para el electrodo de Pt(100) sin modificar se utilizó la técnica de adsorción de yodo sobre la superficie del electrodos a un potencial de 0,96 V (véase

apartado XI.2) [12]. El empleo de esta técnica en el presente caso no es aconsejable, ya que el elevado potencial que requiere para llevarla a cabo puede suponer la desorción de una parte importante del antimonio adsorbido sobre la superficie.

Para resolver en este caso la determinación de $(Q_r - Q_i)$, se va a utilizar la técnica de adsorción de CO a un potencial constante, que supone el registro de la corriente transitoria obtenida durante la adsorción de CO [11,13,14]. Esta técnica es muy similar a la descrita en el apartado XI.2, para la adsorción del yodo, con el único cambio de introducir en la célula una corriente de CO en vez de $Ar + I_2$. Como el CO se oxida a potenciales relativamente bajos con respecto al potencial de oxidación del yodo, el CO se tiene que adsorber a un potencial de 0,45 V, ya que a potenciales más positivos comienza su oxidación. Al adsorberse sobre la superficie del electrodo desplaza todas las especies cargadas sobre la superficie del mismo, dando una medida de la carga del electrodo a ese potencial, o lo que es lo mismo, la carga que habría que corregir (cambiada de signo) si la oxidación de CO tuviese lugar a un potencial de 0,45 V. Con esta medida se habrá determinado el valor de $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$. Quedan por determinar el resto de las contribuciones entre 0,45 y el potencial de oxidación del CO. Esas contribuciones son más fáciles de determinar, ya que pueden medirse directamente sobre el voltograma. Para Q_r basta añadir la carga medida en el voltograma obtenido tras la oxidación del CO entre 0,45 V y el potencial final de la oxidación del CO (0,83 V) y para Q_i la carga medida en el voltograma tras la adsorción de CO entre 0,45 V y el inicio de la oxidación de CO.

Como la medida de $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ tiene que hacerse en una experiencia aparte, se procedió a construir una curva de calibrado del término $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ frente al recubrimiento de antimonio. La forma típica de las transitorias obtenidas se da en la figura XII.8 y la gráfica de $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ frente a Θ_{sb} en la figura XII.9. Como puede verse $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ es inversamente proporcional al recubrimiento de antimonio, de tal forma que para $\Theta_{sb}=0$ se obtiene un valor de corrección de 57 C cm^{-2} y para $\Theta_{sb}=0,50$ (recubrimiento de antimonio para el cual todos los estados de adsorción de hidrógeno han sido bloqueados por el antimonio) se obtiene un valor de $0 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$. La ecuación que se obtiene de la gráfica es la siguiente:

$$(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}} = 57 \cdot (0,5 - \Theta_{\text{Sb}}) \mu\text{C cm}^{-2} \quad (\text{XII.5})$$

El tipo de comportamiento descrito por esta ecuación supone que la adsorción específica de aniones (que es el proceso responsable de la mayor parte de la carga encontrada) es inversamente proporcional al recubrimiento del adátomo. Como entre el recubrimiento del adátomo y la carga de los estados de adsorción del platino existe una relación inversamente proporcional dada por la ecuación III.19, la adsorción de aniones es directamente proporcional a la carga de los estados de adsorción del platino, de tal forma que:

$$(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}} = 57 \frac{Q_{\text{Pt}}^{\text{Sb}}}{Q_{\text{Pt}}^{\circ}} \quad (\text{XII.6})$$

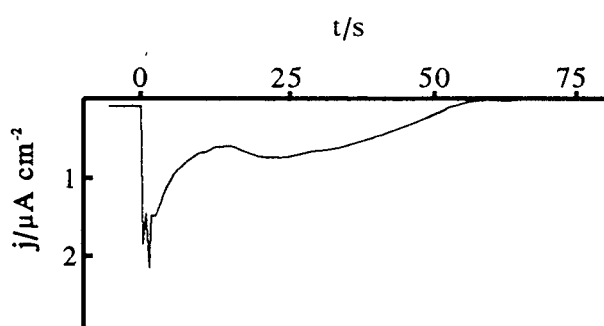


Figura XII.8. Transitoria de adsorción de CO sobre un electrodo de Sb-Pt(100) con $\Theta_{\text{Sb}}=0,25$ para un potencial de 0,45 V.

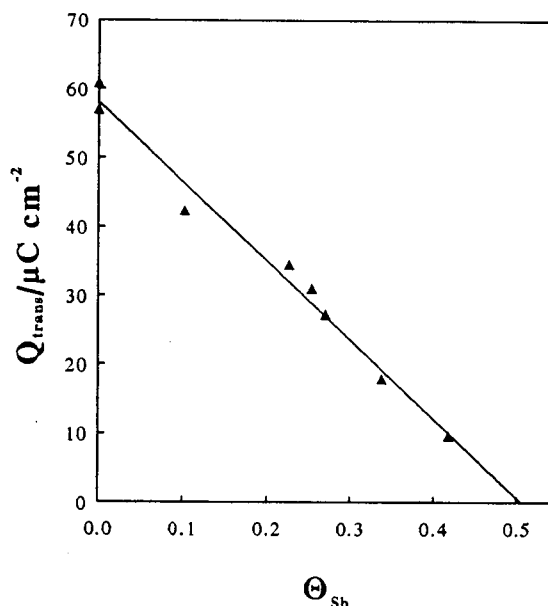


Figura XII.9. Evolución de la carga de la transitoria de adsorción de CO con el recubrimiento de antimonio.

La determinación anterior de $(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ se ha hecho siempre para recubrimientos de saturación de CO. Para recubrimientos inferiores al de saturación, quedan estados de adsorción del platino libre sin bloquear por el CO y por tanto, según lo visto anteriormente existe ya una determinada carga de adsorción de aniones sobre la superficie. Si se utiliza el valor $(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ obtenido directamente de la figura XII.9, se estará

cometiendo un error en exceso en la corrección, ya que antes de la oxidación del CO hay aniones adsorbidos sobre el electrodo. Para determinar esta carga ya existente se va a utilizar la relación lineal entre carga de los estados de adsorción de platino y carga de la corrección dada por la ecuación XII.6. La diferencia entre los dos valores obtenidos para el electrodo tras la oxidación del CO y parcialmente recubierto por CO será el valor de $(Q_f - Q_i)_{0,45\text{ V}}$ buscado.

Una vez que se ha determinado Q_{CO} , el recubrimiento de CO se calcula por la siguiente ecuación:

$$\Theta_{\text{CO}} = \frac{\frac{1}{2} Q_{\text{CO}}}{210} \quad (\text{XII.7})$$

donde 210 C cm^{-2} es la carga correspondiente a un proceso superficial que transfiera un electrón por átomo de platino. Usando estos criterios de corrección se obtiene un valor de Θ_{CO} de $0,77 \pm 0,02$ para electrodos de Pt(100) sin modificar (fig. XII.2). Este valor es idéntico al obtenido usando los valores de corrección obtenidos a partir de las transitorias de adsorción de yodo, y concordante con las medidas de LEED y Auger [12].

El resto de parámetros que se utilizarán (n , S_b) se definen de manera análoga al apartado VIII.4. Como sobre el electrodo de Pt(100), el CO sólo se adsorbe en dos configuraciones distintas CO lineal y CO puente, a partir del valor de n se puede obtener una estimación de las proporciones e CO lineal y puente presentes en la superficie, usando la expresión VIII.7.

XII.4. EVOLUCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO CON EL RECUBRIMIENTO DE ANTIMONIO.

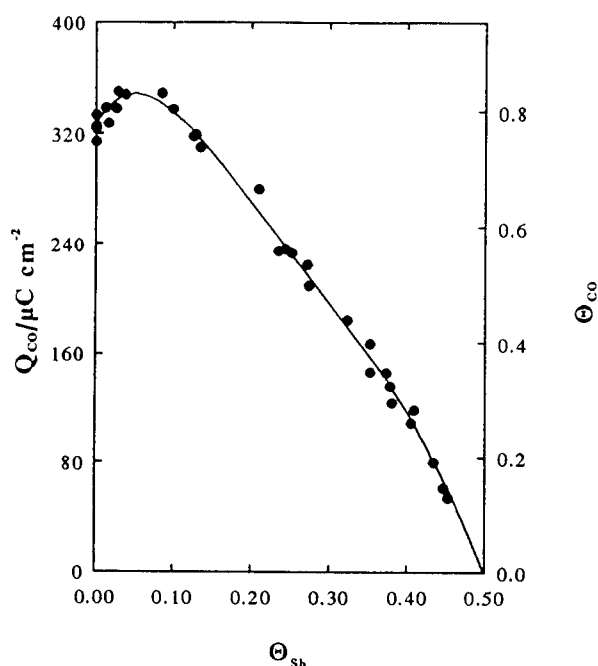


Figura XII.10. Evolución de Q_{CO} y de Θ_{CO} frente a Θ_{Sb} .

Contrariamente a lo esperado, la presencia de antimonio sobre la superficie del electrodo a recubrimientos bajos ($\Theta_{Sb} < 0.10$), no hace disminuir la cantidad de CO adsorbido, sino que se produce un pequeño aumento del recubrimiento de CO (fig. XII.10). La presencia de antimonio hace disminuir el número de sitios de adsorción disponibles para la molécula de CO y por tanto si las proporciones de CO lineal y puente fueran las mismas que sobre un electrodo de Pt(100) sin modificar, se esperaría una disminución de la cantidad de CO. El aumento supone la formación de una estructura de CO más compacta que en ausencia de antimonio, es decir, que aumente la proporción de CO lineal frente al CO puente. Este hecho queda reflejado cuando se estudia la variación de n frente al recubrimiento de antimonio. Se observa que el valor de n pasa de 1,5 para superficies sin modificar a un valor de 1,9 para superficies con un recubrimiento de antimonio de 0.10 (fig. XII.11), lo que supone que más del 95% de las moléculas de CO están enlazadas de forma lineal a la superficie de platino.

Para estructuras mixtas adátomo-CO estudiadas en vacío se encuentran en la literatura casos en los que para un determinado recubrimiento de CO y del adátomo se forma una estructura ordenada en la que el CO se presenta en forma lineal y el adátomo está enlazado a varios átomos de platino [15]. Este tipo de estructuras pueden explicar que para un determinado recubrimiento del adátomo todo el CO se enlace de forma lineal. Sin embargo, este tipo de estructuras se obtienen para valores de recubrimiento de adátomo superiores a 0,15. Para recubrimientos de adátomo bajos no se ha en-

contrado descrita ningún tipo de estructura ordenada adátomo-CO. Si se parte de la base de que para recubrimientos bajos de antimonio, la superficie no presenta un orden a larga distancia, y por tanto no hay formación de una estructura definida Sb-CO que abarque toda la superficie, la presencia exclusiva de CO lineal para $\Theta_{\text{Sb}}=0,10$ supone la existencia de un efecto electrónico del antimonio sobre la superficie del electrodo que hace que todo el CO se presente enlazado de forma lineal a la superficie. Una manifestación de este efecto electrónico se ha visto en el estudio del desplazamiento de la banda del CO lineal con el recubrimiento del adátomo [5].

Para recubrimientos de antimonio superiores a 0,10, se observa una caída lineal del recubrimiento de CO frente al recubrimiento de antimonio. Esto supone que a partir de ese momento las proporciones de CO puente y CO lineal permanecen constantes. Además la extrapolación a $\Theta_{\text{CO}}=0$, proporciona un valor de recubrimiento de antimonio de 0,50, es decir, el valor de recubrimiento para el cual el antimonio bloquea todos los sitios de adsorción del platino. Por tanto se puede afirmar que la presencia de sitios de adsorción de platino libres es necesaria para la adsorción de CO sobre el sistema Sb-Pt(100).

En el artículo de Weaver *et al.* [5] se afirma que para un recubrimiento de antimonio de 0.5 se obtenían valores de recubrimiento de CO de 0.45, lo cual está en aparente contradicción con lo afirmado en este trabajo. Para este recubrimiento, dichos autores afirman la carga de adsorción de hidrógeno se ha reducido a una sexta parte de la encontrada para una superficie sin modificar (es por tanto de aproximadamente $40 \mu\text{C cm}^{-2}$). Esto supone que su forma de medir los recubrimientos proporciona valores de recubrimientos superiores a los presentados aquí, ya que para un recubrimiento de antimonio de 0,50 se observa la total inhibición de la adsorción de hidrógeno. Por otra parte, también se han despreciado los efectos de desorción del antimonio en presencia de CO. Para dicho estudio, la adsorción de CO se realizó durante tiempos que alcanzaron los 10 minutos. Esto supone una mayor desorción del antimonio que las encontradas en este trabajo, y como consecuencia un recubrimiento de antimonio en presencia de CO mucho menor que el calculado antes de la adsorción del CO. Todo estos factores han dado como resultado un valor sobreestimado del recubrimiento de

antimonio en presencia de CO adsorbido, lo que lleva a obtener valores de recubrimiento de CO anormalmente altos para un recubrimiento de antimonio dado y a afirmar la posibilidad de adsorción de CO cuando toda la superficie del electrodo está recubierta por el adátomo, que, como se demuestra en la figura XII.10, no es posible.

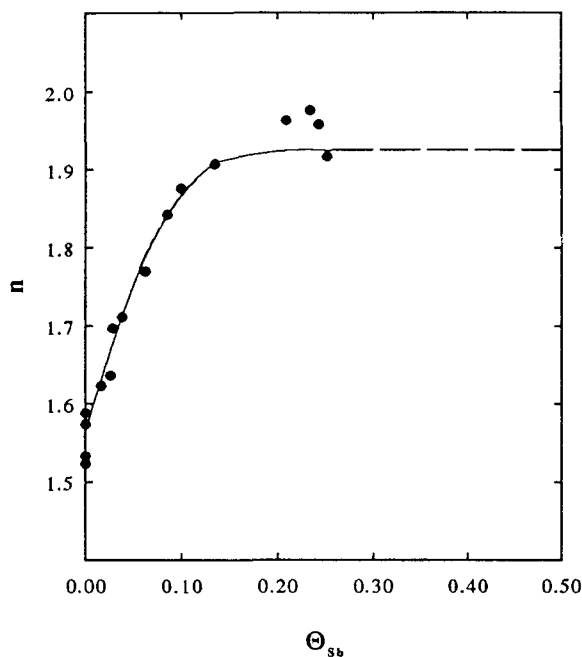


Figura XII.11. Evolución de n frente a Θ_{sb} .

Este comportamiento ha sido también detectado por medidas de infrarrojo in situ [5].

También se ha estudiado el comportamiento de n para recubrimientos de CO que no sean de saturación. Se encuentra que el valor de n es siempre el mismo que el obtenido para el recubrimiento de saturación de CO a ese recubrimiento de antimonio e independiente del valor de S_b . Así, para un valor de $\Theta_{sb}=0,08$ y $S_b=0,33$ se obtiene un valor de n igual a 1,88 y para un valor de $\Theta_{sb}=0,03$ y $S_b=0,78$ n tiene un valor de 1,77. La constancia del valor de n independientemente del recubrimiento de CO para un valor de Θ_{sb} dado supone que la forma de enlace de la molécula de CO es independiente del recubrimiento de CO.

El comportamiento lineal de Q_{CO} frente a Θ_{sb} para recubrimientos de antimonio superiores a 0,10 se refleja en los valores de n (fig XII.11). A partir de $\Theta_{sb}>0,15$, n tiene un valor constante de 1,92. Se puede considerar que a partir de ese momento todo el CO se encuentra enlazado de forma lineal a la superficie del electrodo. Para valores de Θ_{sb} superiores a 0,30, el cálculo de n presenta un gran error, debido a la pequeña carga de adsorción del platino y de oxidación de CO. A partir de ese valor, en la figura XII.10 se ha representado el valor me-

XII.5. CONCLUSIONES.

A modo de resumen de las interacciones del CO adsorbido con los adátomos de antimonio sobre la superficie de Pt(100), se puede decir que existen:

- Unas interacciones laterales entre las moléculas de CO y los adátomos de antimonio adsorbidos. Estas interacciones se ponen en evidencia por el desplazamiento hacia potenciales negativos del pico de oxidación del antimonio adsorbido superficialmente cuando el CO bloquea totalmente la superficie. Este tipo de interacción supone la formación de una adcapa mixta Sb-CO.
- Una interacción electrónica que hace variar el modo de enlace del CO adsorbido. Este efecto se manifiesta incluso a recubrimientos bajos de antimonio, y hace que a recubrimientos de antimonio superiores a 0,15 la forma lineal de CO sea la única especie presente en la superficie, independientemente del recubrimiento de CO.
- Un bloqueo de los sitios de adsorción del CO por parte del antimonio, que lleva a que la adsorción de CO esté totalmente inhibida (salvo que el antimonio se desorba) cuando no hay adsorción de hidrógeno.
- Una transferencia de oxígeno desde el adátomo de antimonio oxidado hacia el CO que cataliza la reacción de oxidación de este último. Esta transferencia sólo es efectiva a potenciales superiores a 0,70 V.

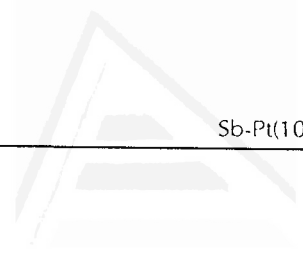
XII.6. REFERENCIAS.

1. J. Clavilier y D. Armand,
J. Electroanal. Chem., 199 (1986) 177.
2. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 175.
3. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
4. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
J. Vac. Sci Technol. A 11 (1993) 2040.
5. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
6. I. Villegas y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 101 (1994) 1648.
7. S.-C. Chang, L.-W. Leung y M.J. Weaver,
J. Phys. Chem., 93 (1989) 5341.
8. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz
J. Catal, 152 (1995) 264.
9. I. Oda, J. Inukay y M. Ito,
Chem. Phys. Lett., 203 (1993) 99.
10. S.G. Sun, J. Noël, J. Lipkowski y Z. Altounian,
J. Electroanal. Chem., 278 (1990) 205.
11. R. Gómez,
Tesis doctoral, Universidad de Alicante, Noviembre de 1994.
12. C.K. Rhee, J.M. Feliu, E. Herrero, P. Mrozek y A. Wieckowski,
J. Phys. Chem., 97 (1993) 9730.
13. J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J.M. Orts, J.M. Feliu, y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 330 (1992) 489.

14. J.M. Feliu, J.M. Orts, R. Gómez, A. Aldaz, y J. Clavilier,
J. Electroanal. Chem., 360 (1993) 325.
15. M.P. Kiskinova, A. Szabò y J.T. Yates,
Surf. Sci., 226 (1990) 237.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



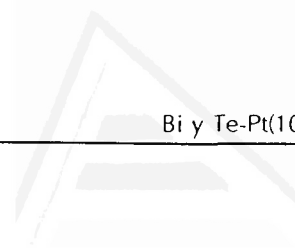
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO XIII.

ADSORCIÓN Y OXIDACIÓN DE CO SOBRE ELECTRODOS DE Pt(100) MODIFICADOS POR BISMUTO Y TELURO.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El comportamiento de los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto y telurio ha sido estudiado con detenimiento en los capítulos VIII y X. Interesa ahora conocer el comportamiento de los mismos adátomos adsorbidos sobre electrodos de Pt(100). Las diferencias más importantes del comportamiento electrodo de Pt(100) con respecto al de Pt(111) están basadas en la distinta geometría de la superficie y en el distinto potencial de oxidación superficial de los adátomos adsorbidos sobre este plano (más positivo que para el electrodo de Pt(111)). Estos dos factores van a condicionar el comportamiento del CO adsorbido sobre estas superficies y la existencia de un proceso de catálisis de la oxidación del CO.

XIII.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL CO ADSORBIDO SOBRE SUPERFICIES BI-PT(100) Y TE-PT(100).

El registro de los voltagramas de adsorción y oxidación del CO para electrodos de Pt(100) modificados por bismuto presenta algunas características diferenciales con respecto a los registrados hasta ahora. El pico de oxidación del bismuto irreversiblemente adsorbido sobre el Pt(100) aparece a un potencial de 0,88 V [1] y para recubrimientos altos de bismuto (cerca de $\Theta_{Bi}=0,50$), el inicio del proceso de desorción del adátomo se solapa con el final del pico de oxidación. Por otra parte, hay que evitar que el proceso de oxidación del CO tenga lugar a potenciales demasiado positivos, en los que coincida con el proceso de oxidación de la superficie. Todos estos condicionantes hicieron que el registro del voltograma de oxidación del CO fuese registrado a 10 mV s^{-1} , como en el caso del electrodo de Sb-Pt(100), con un límite de barrido positivo de 0,85 V. En este barrido, será imposible ver el proceso de oxidación del bismuto. El registro del barrido completo con el pico redox del bismuto a 10 mV s^{-1} ,

hubiese supuesto, para recubrimientos de bismuto superiores a 0,40 V, una desorción electroquímica de bismuto no despreciable y que hubiese alterado los resultados. Para determinar la carga de oxidación del adátomo, esta se calculará a partir del pico de oxidación del adátomo obtenido en el siguiente barrido voltamétrico, registrado ya a una velocidad de 50 mV s⁻¹.

Un comportamiento muy similar se da en los electrodos de Pt(100) modificados por telurio. Para estas superficies, el potencial del proceso de oxidación superficial del telurio es de 1,0 V, más positivo que el del bismuto sobre el mismo sustrato [2]. También para recubrimientos altos de telurio, el final del proceso de oxidación solapa con el proceso de desorción del adátomo [2], con el problema adicional de que para recubrimientos bajos de telurio, el inicio de la oxidación superficial del platino tiene lugar a potenciales de aproximadamente 0,9 V, solapando con el proceso de oxidación del adátomo. Para recubrimientos del adátomo inferiores a 0,05 se hace difícil separar ambos procesos, por lo que no se puede determinar de forma precisa el recubrimiento del adátomo. Dichos recubrimientos han sido evitados en el presente estudio. Todos estos condicionantes hacen que en el registro del voltograma de oxidación del CO se tomen las mismas precauciones que en el caso de los electrodos Bi-Pt(100).

En la figuras XIII.1 y 2 se muestran las experiencias de adsorción y oxidación de CO para un recubrimiento bajo de bismuto y otro de telurio. Tras la adsorción del CO, todos los sitios de adsorción del platino se encuentran bloqueados, lo que supone la existencia de un recubrimiento de CO superior la encontrado en experiencias de adsorción disociativa de ácido fórmico [3,4]. El bismuto no ejerce una influencia en el potencial de pico del proceso de oxidación de CO (fig. XIII.1), ya que el pico de oxidación del CO aparece al mismo potencial que en las superficies de Pt(100) sin modificar. Se tiene aquí la primera diferencia de comportamiento respecto a los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto, o a los de Pt(100) modificados por antimonio.

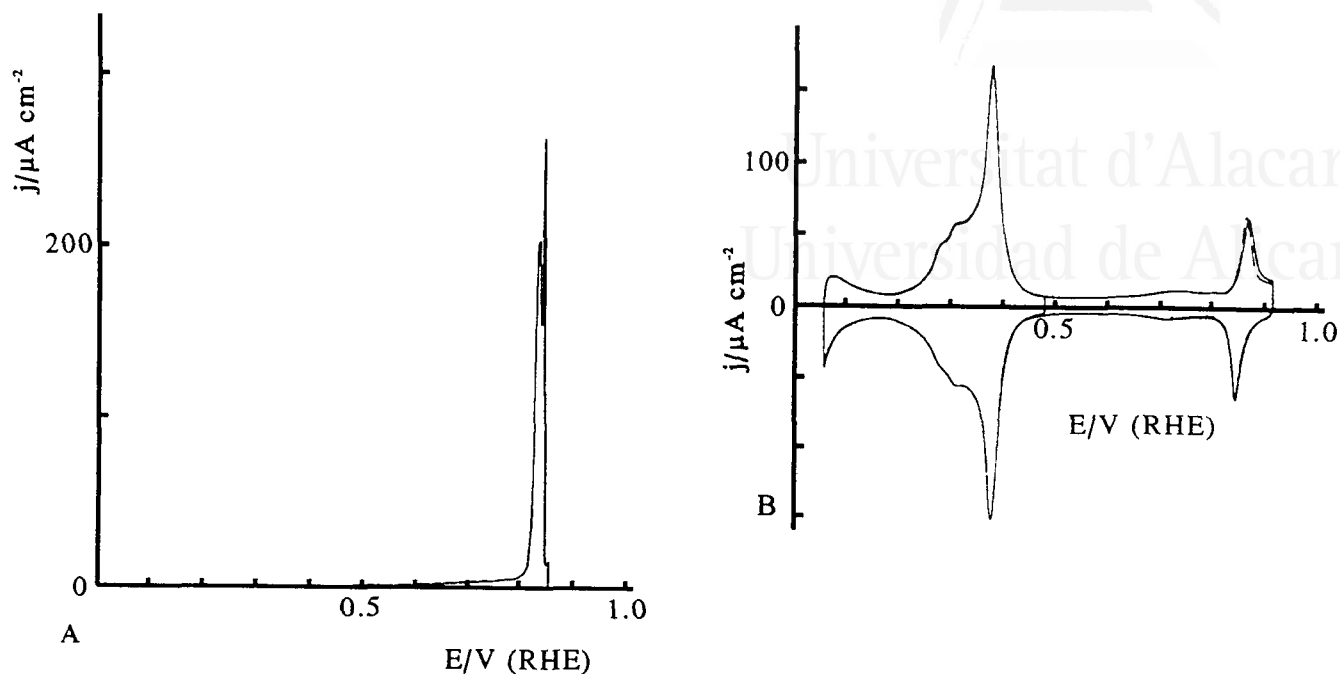


Figura XIII.1. (A) Voltograma de oxidación del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{CO}}=0,03$ ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y (B) voltograma del mismo electrodo tras la oxidación del CO, 1^{er} barrido (—) y 2^o barrido (---) ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

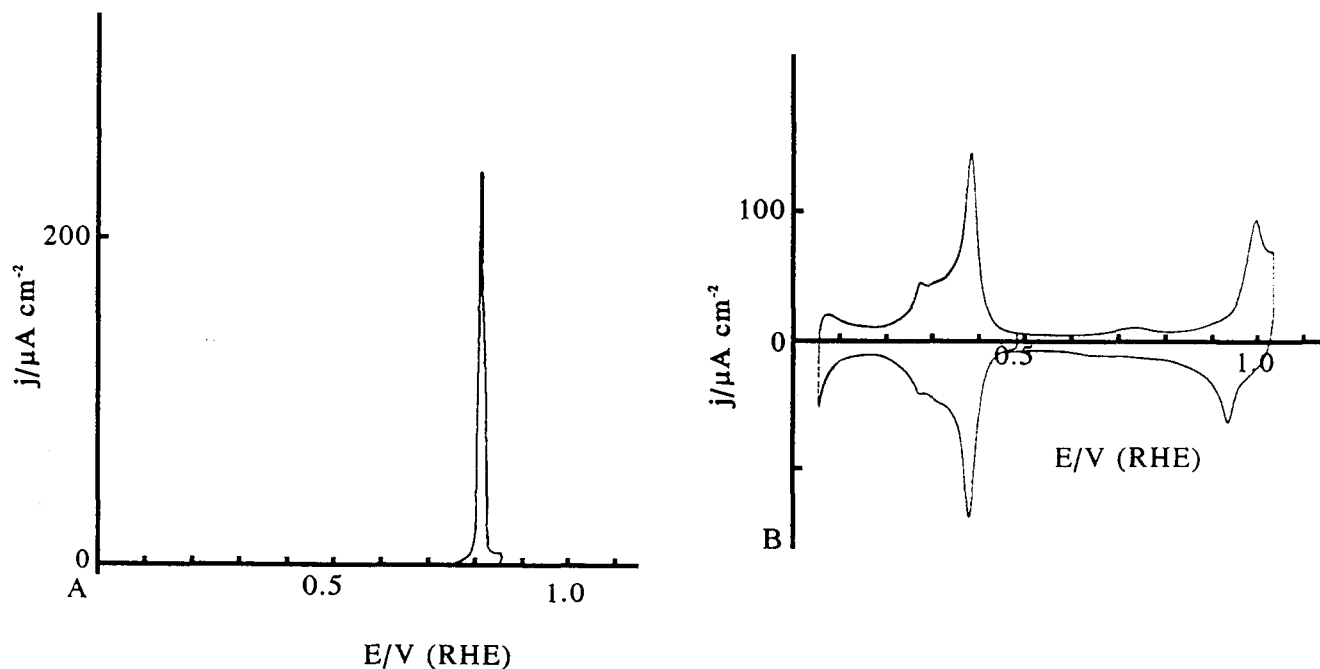


Figura XIII.2. (A) Voltograma de oxidación del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{CO}}=0,06$ ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y (B) voltograma del mismo electrodo tras la oxidación del CO ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

Tampoco la presencia de telurio parece afectar el potencial de oxidación del CO sobre estas superficies (fig. XIII.2). El potencial de pico de oxidación del CO aparece al mismo potencial y no se observa efecto alguno en la oxidación del CO.

Tras la oxidación del CO se recuperan todos los estados de adsorción del platino para ambas superficies modificadas, por lo que el límite superior de barrido asegura la total oxidación del CO. En este punto se encuentra una segunda diferencia con los electrodos Bi-Pt(111): para el presente caso el proceso de oxidación del CO y del bismuto están totalmente separados y no existe ninguna relación entre ellos. Como la oxidación del CO tiene lugar antes de la oxidación del adátomo, es imposible que éste último esté actuando como dador de oxígeno en la oxidación del CO. Este tipo de comportamiento había sido encontrado ya para las superficies de Pt(111) modificados por selenio y telurio (apartados X.1 y 2). Como el potencial de oxidación del telurio sobre el electrodo de Pt(100) es más positivo que para el de Pt(111) la separación entre los procesos de oxidación del adátomo y del CO es todavía más clara.

Para ambos modificadores superficiales, el pico de oxidación del CO aparece desdoblado, de la misma forma que ocurría en las superficies de Pt(111). Al no existir una transferencia directa de oxígeno desde el adátomo a la molécula de CO, el desdoblamiento tiene que justificarse por la existencia de distintos entornos de las moléculas de CO.

Para recubrimientos altos de bismuto, el pico de oxidación de CO es más ancho que en los demás casos (fig. XIII.3). Admitiendo que el bismuto no cataliza la oxidación del CO (hipótesis que se confirmará en el apartado XIII.2) el desplazamiento del final de la oxidación del CO hacia potenciales más positivos, indica la existencia de determinados entornos en los que la oxidación del CO está impedida por la presencia de adátomos de bismuto. Un comportamiento similar se encuentra para las superficies de Pt(100) modificadas por telurio (fig. XIII.4)

Para las presentes adcapas Bi-CO y Te-CO, no es posible detectar interacciones laterales entre el CO y adátomos a partir del pico redox del adátomo, ya que cuando al adátomo se oxida, no queda CO en la adcapa. Sin embargo, en el comportamiento

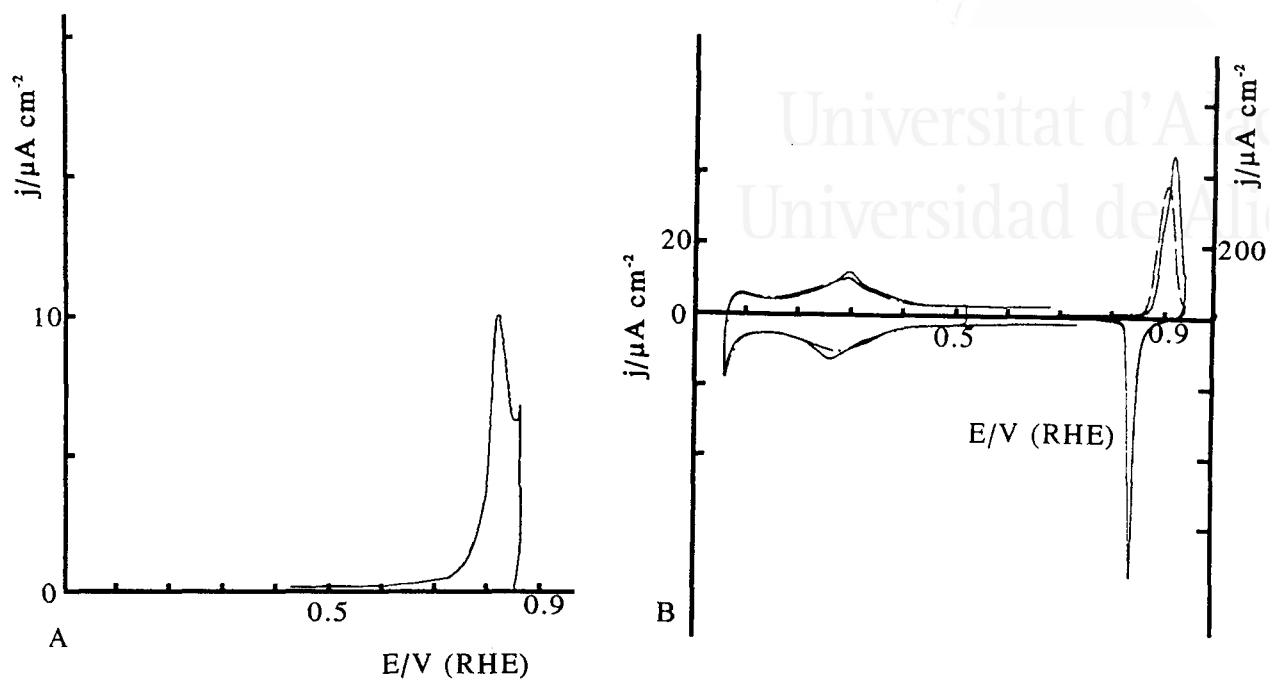


Figura XIII.3. (A) Voltograma de oxidación del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{CO}}=0,36$ ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y (B) voltograma del mismo electrodo tras la oxidación del CO, 1^{er} barrido (—) y 2^o barrido (---) ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

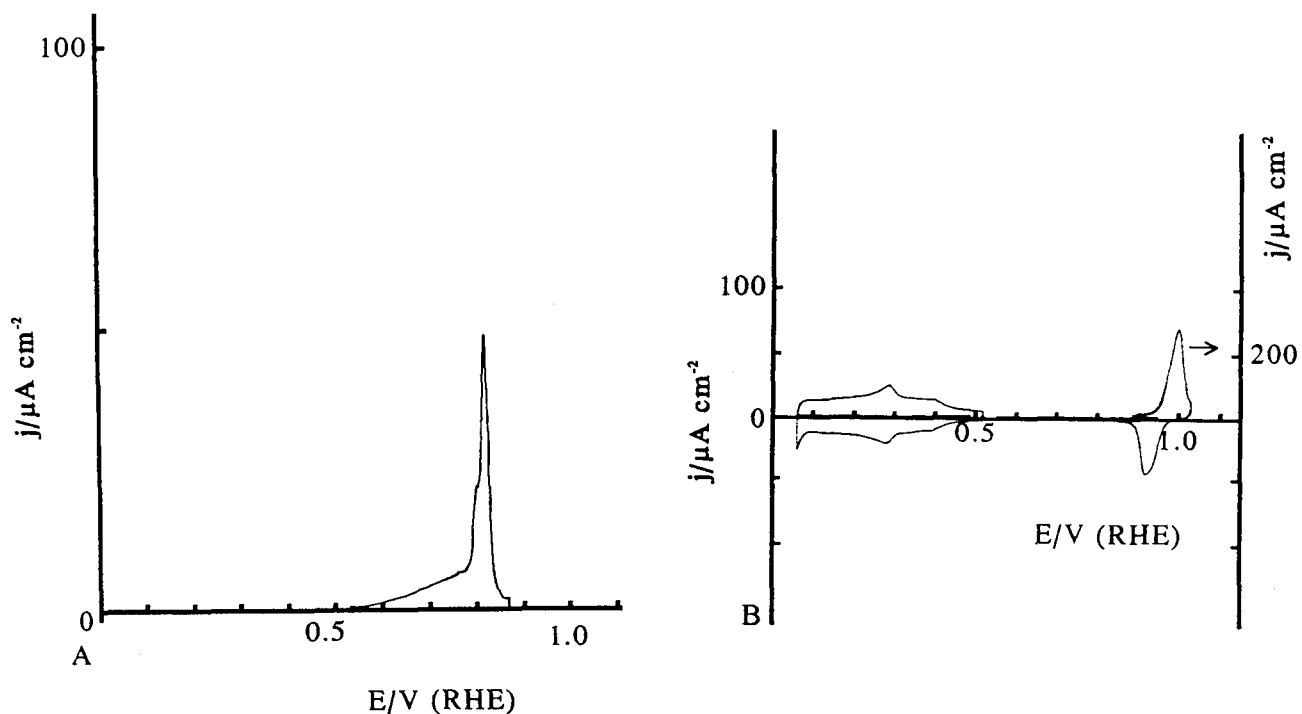


Figura XIII.4. (A) Voltograma de oxidación del CO adsorbido sobre un electrodo de Pt(100) con $\Theta_{\text{CO}}=0,38$ ($v=10 \text{ mV s}^{-1}$) y (B) voltograma del mismo electrodo tras la oxidación del CO ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$).

de estos electrodos para la oxidación del CO existen indicios que señalan hacia una posible formación de una adcapa mixta Bi-CO. Como ocurría para los electrodos de Pt(111) modificados por selenio (capítulo X), el pico de oxidación del adátomo en el barrido siguiente a la oxidación del CO es distinto que el registrado posteriormente a éste y el registrado antes de la adsorción del CO. El potencial del pico de oxidación se ha desplazado a un potencial de 0,90 V, 0,02 V más positivo que en condiciones normales. Para poder explicar este cambio, hace falta suponer que la adsorción de CO lleva a la formación de una adcapa mixta, en la que los adátomos de bismuto se han visto desplazados ligeramente de sus posiciones sobre el electrodo. Como el potencial del pico rédox del adátomo es sensible a la estructura superficial [1,5], también es lógico pensar que las interacciones con la superficie del electrodo serán distintas si el bismuto no está en la misma posición geométrica sobre la superficie, lo que condicionará su potencial de oxidación.

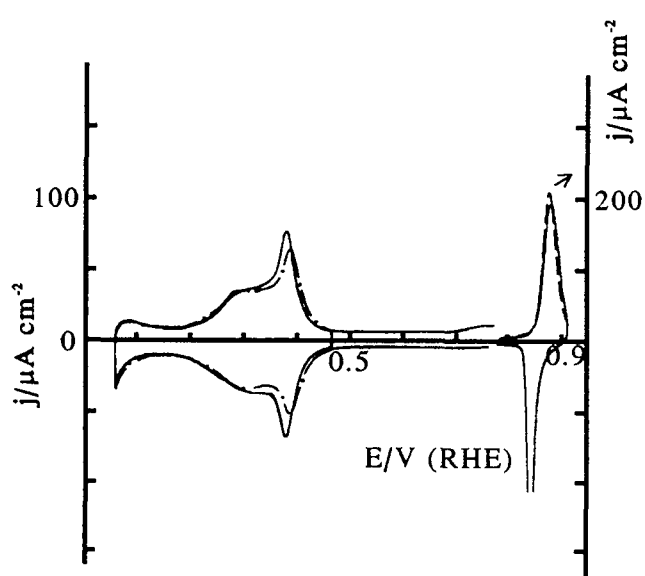


Figura XIII.5. Voltamograma un electrodo de Pt(100) con un $\Theta_{Bi}=0,20$ antes de la adsorción de CO (---) y tras la oxidación del CO (—).

En las superficies de Pt(100) modificadas por telurio, el pico rédox del adátomo no sufre modificaciones tras la oxidación del CO, por lo que no es posible demostrar la existencia de una adcapa mixta. Sin embargo parece lógico pensar que esta adcapa se comporte de forma similar a las estudiadas hasta ahora entre adátomos de los grupos VB y VIB y el CO, que dan adcapas de tipo mixto entre el CO y el adátomo [6,7,8,9,10,11].

En el proceso de adsorción de CO también se da una competencia con el bismuto por los sitios de adsorción. El perfil del electrodo después de la oxidación del CO muestra una serie de diferencias respecto al registrado antes de la adsorción del mismo. Hay un incremento

de los estados de adsorción del platino paralelamente a una disminución de la carga de oxidación del adátomo (fig. XIII.5), lo que implica la existencia de una desorción de bismuto. A diferencia de lo que ocurría con el Pt(111), se puede descartar todo proceso de aleación del bismuto con la superficie ya que la relación [1]:

$$Q_{Pt} + Q_{Bi} = Q_{Pt}^{\circ} \quad (\text{XIII.1})$$

se cumple siempre.

Para las superficies de Pt(100) modificadas por telurio no se observa un proceso de desorción competitiva entre los adátomos de telurio y el CO: la carga bajo los estados de adsorción del platino antes de la adsorción de CO y después de su oxidación es la misma.

XIII.2. ELECTROCATÁLISIS EN LA OXIDACIÓN DEL CO POR LA PRESENCIA DE BISMUTO Y TELURO ADSORBIDO.

Si se realizan transitorias de oxidación del CO a un potencial fijo, la velocidad de oxidación para los electrodos modificados por bismuto y telurio es más lenta que la encontrada para los electrodos de Pt(100) sin modificar. Como ya se había propuesto en el apartado XIII.1, ninguno de los dos adátomos cataliza la oxidación del CO. Dos son los factores principales que inciden en la ausencia de efecto catalítico:

- 1) El adátomo está en su forma reducida cuando se oxida el CO, por lo que no puede haber una transferencia efectiva de oxígeno desde estos hacia la molécula de CO.
- 1) Se sabe que ambos adátomos estabilizan la adsorción del CO sobre la superficie del electrodo. Para el bismuto adsorbido sobre la superficie del electrodo las medidas de FTIR tanto en electrodos policristalinos [12], de Pt(111) [7,8] como de Pt(100) [8,10] muestran un desplazamiento del número de onda hacia valores menores inducido por la presencia del adátomo bismuto, lo que supone una

disminución de la energía del enlace $C\equiv O$ y por tanto un mayor retrodonación del platino al CO. Para el caso del telurio, sólo se conoce la influencia del telurio cuando el CO está adsorbido sobre el electrodo de Pt(111). Si se tiene en cuenta que el tipo de variación en la banda de adsorción es independiente de la estructura cristalina en los sistemas adátomo-CO estudiados (Bi-CO [8,12] y Sb-CO [10]), se puede suponer que el telurio adsorbido sobre el electrodo de Pt(100) también desplaza la banda de absorción del CO lineal hacia número de onda menores.

En los electrodos policristalinos, Motoo *et col.* encontraron que el bismuto catalizaba la oxidación del CO, probablemente a través de un mecanismo de transferencia de oxígeno [13]. A la vista de los resultados encontrados para los electrodos de Pt(111) y Pt(100) se puede comprender el comportamiento registrado en las superficies policristalinas. Se sabe que en este tipo de electrodos, los únicos adátomos que se oxidan a potenciales más negativos al proceso de oxidación del CO son los adátomos adsorbidos sobre sitios de simetría (111) [1]; el resto, se oxida a potenciales superiores [1,5]. Por tanto, la catálisis de la oxidación del CO es debida únicamente a los adátomos adsorbidos sobre sitios (111), que actúan como dadores de oxígeno. Como los sitios de simetría (111) son relativamente poco numerosos sobre un electrodo policristalino [1], el incremento en la velocidad de oxidación no puede ser muy importante.

XIII.3. DETERMINACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO.

El tratamiento formal de la medida de los recubrimientos de CO es el mismo que el utilizado en el apartado XII.3 para las superficies de Pt(100) modificadas por antimonio. La aparición del pico de oxidación del adátomo a potenciales más positivos que la oxidación del CO, hace que desaparezca la contribución de la carga de oxidación del adátomo a la carga de oxidación del CO. El resto de las contribuciones sigue siendo necesario evaluarlas.

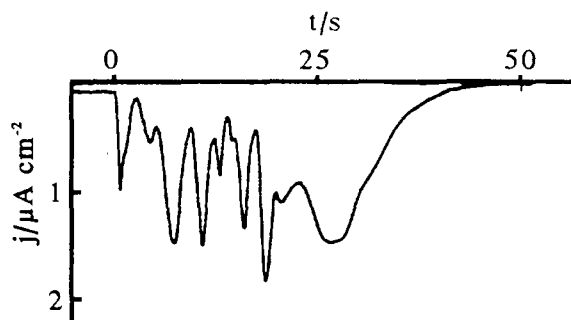


Figura XIII.6. Transitoria de adsorción de CO sobre un electrodo de Bi-Pt(100) con $\Theta_{\text{Bi}}=0,25$ para un potencial de 0.45 V.

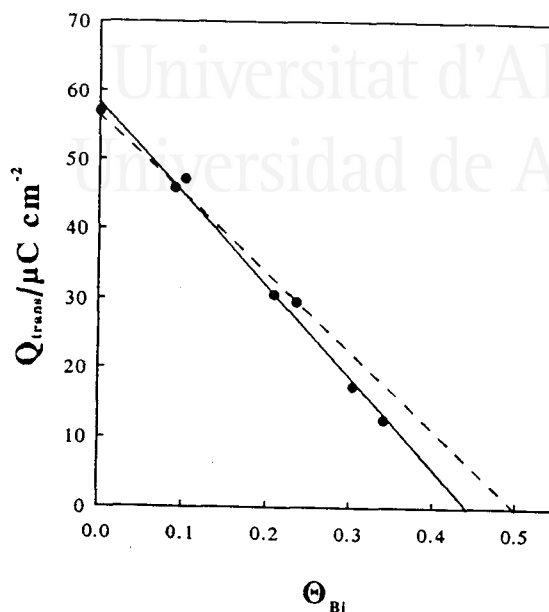


Figura XIII.7. Evolución de la carga de la transitoria de adsorción de CO con el recubrimiento de bismuto.

El principal problema para determinar las correcciones a la carga de oxidación del CO es saber cual es la carga de adsorción de los aniones y su variación con el recubrimiento del adátomo. Para poder evaluar $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ se procedió a realizar el mismo tipo de experiencias que sobre los electrodos de Pt(100) modificados por antimonio: el registro de las transitorias de adsorción de CO. La figura XIII.6 muestra una transitoria de adsorción de CO para un electrodo de Pt(110) modificado por bismuto a un potencial de 0,45 V, que proporciona una corriente de reducción correspondiente al proceso de desorción de los adátomos. La variación de la carga de la transitoria de adsorción de CO para las superficies Bi-Pt(100) se muestra en la figura XIII.7. Ajustando los datos experimentales se obtiene que $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ vale cero para un recubrimiento de 0,43. Sin embargo sería lógico pensar que $(Q_r - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ se tuviera el valor cero para el recubrimiento de bismuto de 0,50, ya que para ese recubrimiento, todos los estados de adsorción del platino están bloqueados, de forma similar a lo observado para el electrodo de Pt(100) modificado por antimonio (línea de trazos). Como se observa, los puntos se desvían de la línea de trazos para recubrimientos altos de bismuto. Todo ello

lleva a pensar que el motivo de la desviación respecto al comportamiento ideal es probablemente la desorción de los adátomos de bismuto. Cuando el bismuto es desplazado por el CO, se oxida dando la siguiente reacción:



Esta carga de oxidación contrarrestará la carga de reducción registrada por la desorción de los aniones, dando como resultado una carga $(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ menor de lo esperado. La carga de las transitorias de adsorción de CO para los electrodos de Pt(100) modificados por telurio se ajusta bien a la línea de trazos.

Del razonamiento anterior se deduce que la ecuación para el cálculo de $(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$ utilizada para el caso del antimonio es válida para los electrodos de Pt(100) modificados por bismuto y telurio. Así:

$$(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}} = 57 \cdot (0,5 - \Theta_{\text{ad}}) \mu\text{C cm}^{-2} \quad (\text{XIII.3})$$

Una vez determinado $(Q_f - Q_i)_{0,45 \text{ V}}$, el cálculo del recubrimiento del CO se hace como en el apartado XII.3.

XIII.4. EVOLUCIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CO CON EL RECUBRIMIENTO DE BISMUTO Y TELURO.

La evolución del recubrimiento de CO con el recubrimiento del adátomo (fig. XIII.8) sigue el mismo comportamiento de los demás sistemas adátomo-platino estudiados hasta ahora, es decir, al aumentar el recubrimiento del adátomo el CO tiende a tener una configuración exclusivamente de CO lineal, disminuyendo la población de CO puente. Este comportamiento está reflejado por la línea continua. Como es lógico, los valores de n se aproximan en los dos casos a 2. Este tipo de comportamiento había sido encontrado ya estudiando los espectros FTIR [8], lo que demuestra, una vez más, la buena correlación entre los resultados obtenidos por las diversa técnicas, y las medidas de carga de CO después de las correcciones adecuadas. La extrapolación de

los resultados obtenidos, indica que la adsorción de CO está totalmente bloqueada para un recubrimiento de 0,5, valor para el cual todos los sitios de adsorción están bloqueados por el adátomo. Esto significa que el adátomo es igual de eficaz bloqueando la adsorción de hidrógeno o de CO.

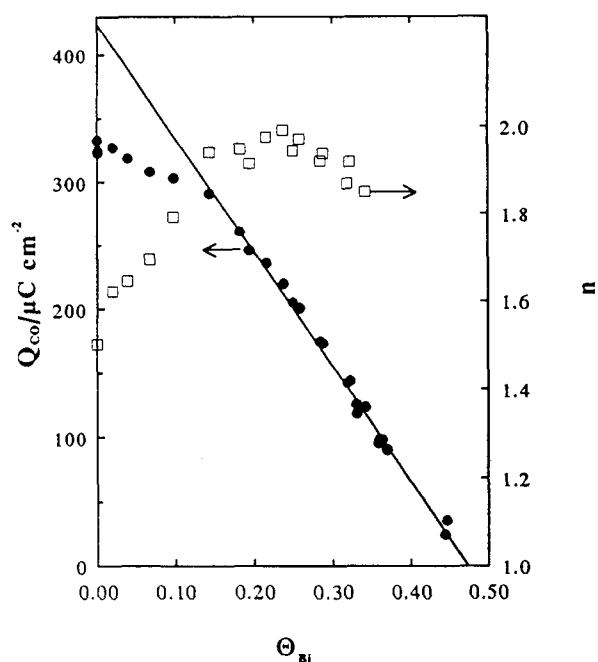


Figura XIII.8. Variación de Θ_{CO} (●) y de n (□) con Θ_{Bi} para un electrodo de Pt(100).

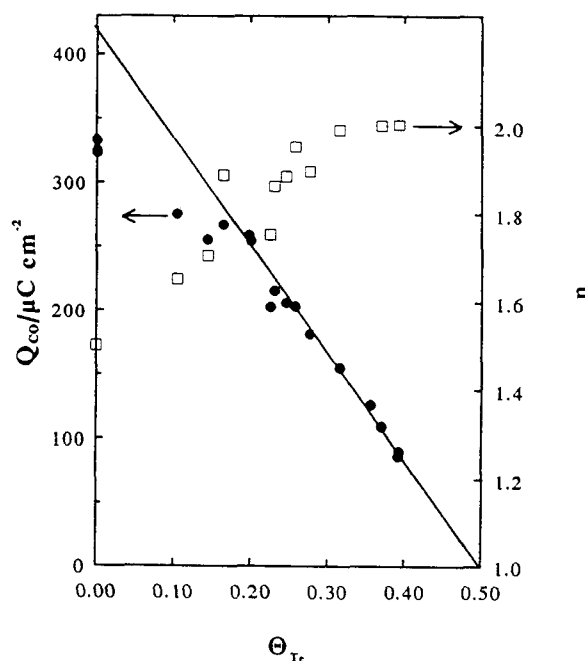


Figura XIII.9. Variación de Θ_{CO} (●) y de n (□) con Θ_{Te} para un electrodo de Pt(100).

La desaparición del CO puente al aumentar el recubrimiento del adátomo de los grupos VB y VIB, significa que probablemente, para recubrimientos medios y altos del adátomo, estos dejan libres únicamente sitios de platino aislados. Al estar aislados los sitios disponibles para la adsorción, el CO únicamente se puede adsorber como CO lineal, explicando el tipo de comportamiento encontrado. Como ya se ha mencionado anteriormente, para poder explicar este comportamiento, la única adcapa posible es una adcapa mixta.

XIII.5. CONCLUSIONES.

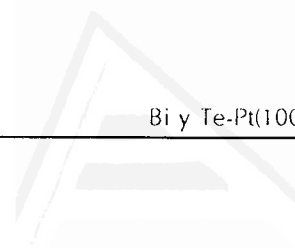
A modo de resumen de las interacciones del CO adsorbido con los adátomos de bismuto y telurio sobre la superficie de Pt(100), se puede decir que existen:

- Una interacción que hace variar el modo de enlace del CO adsorbido. Este efecto hace que a recubrimientos de adátomo superiores a 0,20 la forma lineal de CO sea la única especie presente en la superficie, independientemente del recubrimiento de CO.
- Un bloqueo de los sitios de adsorción del CO por parte del bismuto y telurio, que lleva a que la adsorción de CO esté totalmente inhibida cuando no hay adsorción de hidrógeno.
- Estos dos adátomos no catalizan la oxidación del CO, ya que ambos estabilizan al CO adsorbido sobre la superficie y no es posible la transferencia de oxígeno desde el adátomo al CO. Cuando se oxida el CO ambos adátomos están en su forma reducida.

XIII.6. REFERENCIAS.

1. J. Clavilier, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 243 (1988) 419.
2. J.M. Feliu, R. Gómez, M.J. Llorca y A. Aldaz,
Surf. Sci., 297 (1993) 209.
3. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 368 (1994) 101.
4. E. Herrero, M.J. Llorca, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 383 (1995) 145.

5. J. Clavilier, J.M. Feliu, A. Fernández-Vega y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., 269 (1989) 175.
6. E. Herrero, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Catal, 152 (1995) 264.
7. E. Herrero, A. Rodes, J.M. Pérez, J.M. Feliu y A. Aldaz,
J. Electroanal. Chem., en prensa.
8. S.-C. Chang y M.J. Weaver,
Surf. Sci. 241 (1991) 11.
9. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
J. Vac. Sci Technol. A 11 (1993) 2040.
10. N. Kizhakevariam y M.J. Weaver,
Surf. Sci., 310 (1994) 183.
11. M.P. Kiskinova, A. Szabò y T.J. Yates Jr.,
Surf. Sci., 226 (1990) 237.
12. W.-F. Lin, S.-G. Sun y Z.-W. Tian,
J. Electroanal. Chem., 364 (1994) 1.
13. M. Watanabe, M. Shibata y S. Motoo,
J. Electroanal. Chem., 187 (1985) 161.



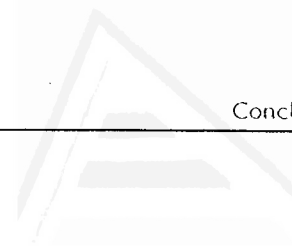
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CAPÍTULO XIV.

CONCLUSIONES.



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

- La adsorción de metanol para dar CO y su oxidación a CO₂ sobre los electrodos de platino es sensible a la estructura superficial y a la adsorción específica de aniones. Su mecanismo de oxidación también depende de la estructura superficial. Así la oxidación sobre los electrodos de Pt(111) y Pt(110) tiene una pendiente de Tafel de 120 mV dec⁻¹ mientras que sobre electrodos de Pt(100) la pendiente de Tafel es de 60 mV dec⁻¹. El efecto isotópico encontrado al utilizar CD₃OH en lugar de CH₃OH indica que en la etapa determinante de la reacción se rompe un enlace C-H.
- Los distintos adátomos estudiados influyen de forma distinta la adsorción disociativa de ácido fórmico y de metanol. Así, el bismuto, el arsénico, el telurio, el plomo y el estaño adsorbidos sobre el electrodo de Pt(111) inhiben la formación de CO a partir de ácido fórmico por un efecto electrónico que se manifiesta para recubrimientos bajos del adátomo. Sin embargo, los electrodos de Pt(111) modificados por bismuto inhiben la formación de CO a partir de metanol por un mecanismo de tercer cuerpo. Este mismo mecanismo de inhibición se ha encontrado para la adsorción disociativa de ácido fórmico sobre electrodos de Pt(111) modificados por selenio y azufre y los de Pt(100) modificados por bismuto, antimonio y telurio.
- Los efectos electrónicos encontrados se manifiestan a larga distancia y probablemente están relacionados con cambios en la posición de las moléculas de agua de la red tridimensional propuesta para el agua sobre los electrodos de Pt(111). La inhibición por efecto de tercer cuerpo está relacionada con la aparición de una estructura determinada de la adcapa de adátomos que impide la disociación de la molécula orgánica, ya que el número de sitios de platino adyacentes y sin bloquear es insuficiente para que esta reacción tenga lugar.

- Los adátomos estudiados y el CO, cuando están coadsorbidos sobre la superficie del electrodo forman adcapas mixtas. Las medidas voltamétricas permiten además determinar el recubrimiento del CO, proporcionando valores concordantes a los obtenidos por otras técnicas.
- La catálisis efectiva de la oxidación de CO requiere de adátomos que sean capaces de transferir grupos oxigenados a la molécula de CO. Por tanto es necesario que el adátomo se oxide antes de del inicio de la oxidación del CO. De esta forma el bismuto y el arsénico sobre electrodos de Pt(111) y el antimonio sobre electrodos de Pt(100) son capaces de catalizar la oxidación de CO. Además, puede existir un efecto electrónico adicional que favorezca la oxidación de CO, como en el caso de la superficies de As+Pt(111), donde la presencia de arsénico desestabiliza la molécula de CO adsorbida sobre el electrodo. En los demás casos estudiados, no se ha podido encontrar una catálisis efectiva por los adátomos.