



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA**

Trabajo Especial de Grado Para Optar a la Licenciatura en Química

**PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES PARA OXIDAR
MOLÉCULAS ORGÁNICAS PEQUEÑAS**

**Por: Luigi Manfredy M.
Tutor (es): Dra. Olga P. Márquez.
Dr. Jairo Márquez.**

Mérida, Julio de 2006

ÍNDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. ELECTROCATÁLISIS	2
I.1,1. <i>Electrodos químicamente modificados (EQM)</i>	3
I.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES	6
I.2,1. Electrocristalización de Metales con Actividad Electrocatálítica.	7
I.2,1,1. <i>Nucleación</i>	9
I.2,1,1.1 <i>Crecimiento de núcleos</i>	11
I.2,2. Deposición a Subpotenciales	15
I.3. ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO.	17
I.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS ELEMENTOS: PLATINO, PALADIO, RUTENIO.	19
I.5. ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATINO, PALADIO Y RUTENIO	20
I.6. OXIDACIÓN DE METANOL	22
I.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	
I.7,1. Voltametría. Voltametría cíclica	25
I.1,7,1,1 <i>Procesos Reversibles</i>	26
I.1,7,1,2. <i>Procesos Irreversibles</i>	27
I.1,7,1,3. <i>Estudios cinéticos</i>	28
I.7,2. Cronoamperometría	29

I.8. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS.	30
I.8,1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	
(SEM: Scanning Electron Microscopy)	31
I.8,2. Dispersión de Rayos X. (EDX Energy Dispersive X-ray)	31
II. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN	
II.1. HIPÓTESIS	32
II.2. OBJETIVOS	32
II.2,1. <i>Objetivo general</i>	
II.2,2. <i>Objetivos específicos</i>	
III. PARTE EXPERIMENTAL	
III.1. CELDA ELECTROQUÍMICA Y ELECTRODOS	33
III.2. ELECTROLITO SOPORTE	34
III.3. EQUIPOS	34
III.4. LIMPIEZA DEL MATERIAL	35
III.5. REACTIVOS	35
III.6. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.	
III.6,1. Preparación del Electrocatalizador.	36
III.6,1,1. Método de Preparación del Electrocatalizador.	36
III.6,1,2. Electrodeposición de Platino, Rutenio, Paladio.	37
III.6,2. Respuesta Electroquímica del Eletrocatalizador.	37

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
IV.1. ESTUDIOS VOLTAMÉTRICOS DE Pt EN ÁCIDO SULFÚRICO 0,5M.	38
IV.2. DEPOSICIÓN DE PLATINO, RUTENIO Y PALADIO.	
IV.2,1. Electrodeposición de Platino sobre carbón vítreo (Pt/CV)	40
IV.2,2. Electrodeposición de Rutenio sobre carbón vítreo (Ru/CV)	50
IV.2,3. Electrodeposición de Paladio sobre carbón vítreo (Pd/CV)	52
IV.2,4. Electrodeposición de Platino-Rutenio sobre carbón vítreo (Pt-Ru/CV)	56
IV.2,5. Electrodeposición de Platino-Rutenio-Paladio sobre Carbón vítreo (Pt-Ru-Pd/CV)	58
IV.3. EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS SINTETIZADOS EN LA OXIDACIÓN DE METANOL.	63
IV.3,1. Efecto del soporte en la Oxidación de Metanol.	63
IV.3,2. Oxidación de metanol en Pt/CV.	65
IV.3,3. Oxidación de metanol en Ru/CV.	67
IV.3,4. Oxidación de metanol en Pd/CV.	68
IV.3,5. Oxidación de metanol en Pt/Ru/CV.	69
IV.3,6. Oxidación de metanol en Pt/Ru/Pd/CV.	70
V. CONCLUSIONES	73
VI. SUGERENCIAS	74
VII. REFERENCIAS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	<i>Algunas etapas de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de un material diferente.</i>	9
Figura 2.	<i>Núcleo cilíndrico bidimensional</i>	13
Figura 3.	<i>Transitorios corriente-tiempo teóricos para crecimiento bidimensional de nucleación instantánea y progresiva</i>	14
Figura 4.	<i>Principales grupos funcionales en la superficie del carbón vítreo.</i>	19
Figura 5.	<i>Esquema descriptivo del proceso probable de la electrooxidación de metanol en ánodos de Pt y PtRu.</i>	24
Figura 6.	<i>Voltagrama, (a) Potencial aplicado, (b) Respuesta del sistema.</i>	26
Figura 7.	<i>Voltagrama cíclico de un sistema reversible.</i>	27
Figura 8.	<i>Voltagrama cíclico de un sistema irreversible.</i>	28
Figura 9.	<i>Señal de potencial y respuesta cronoamperométrica. A= doble pulso, B = de un solo pulso de potencial.</i>	29
Figura 10.	<i>Celda de dos compartimientos y tres electrodos.</i>	33
Figura 11.	<i>Potenciostato Modelo BASi EPSILON-EC.</i>	34
Figura 12.	<i>Voltametría Cíclica de un electrodo de Platino Policristalino en solución de H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$. 30 ciclos.</i>	39
Figura 13.	<i>Voltametría Cíclica de un electrodo de Platino Policristalino en solución de H_2SO_4 0,5 M a diferentes velocidades de barrido.</i>	39
Figura 14.	<i>Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM usando como medio electrolítico H_2SO_4 0,1M, a diferentes velocidades de barrido.</i>	40

Figura 15.	<i>Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM en H_2SO_4 0,1 M. $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$.</i>	41
Figura 16.	<i>Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV en 0,1 M H_2SO_4. $v = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$. 2 ciclos.</i>	42
Figura 17.	<i>Respuesta de Pt depositado sobre CV por Voltametría Cíclica después de 10 ciclos. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$ en H_2SO_4 0,1M.</i>	43
Figura 18.	<i>Respuesta cronoamperométrica para la deposición de Pt a partir de una solución de H_2PtCl_6 0,1 mM a diferentes potenciales. $t = 4\text{s}$.</i>	44
Figura 19.	<i>Comparación de un transitorio experimental normalizado a través de las coordenadas de su máximo local respectivo (i_m y t_m), obtenido durante la electrodeposición de platino a -0,20 V con las curvas adimensionales para una nucleación 3D instantánea y progresiva teóricas.</i>	46
Figura 20.	<i>Respuesta Cronoamperométrica para la deposición de Pt a partir de H_2PtCl_6 1,0 mM a diferentes tiempos.</i>	46
Figura 21.	<i>Respuesta voltamétrica de Pt depositado sobre CV (Pt/CV) en H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 a 1,20 V.</i>	47
Figura 22.	<i>Micrografías de la superficie de un electrodo de CV a) sin modificar y b) modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i \sim 0,40 \text{ V}$; $E_d = - 0,20 \text{ V}$; tiempo de deposición = 60 s.</i>	48
Figura 23.	<i>EDX del electrodo de CV modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i = 0,4\text{V}$; $E_d = - 0,20 \text{ V}$; tiempo de deposición = 60 s.</i>	49

Figura 24.	<i>Respuesta Voltamétrica para la deposición de Ru sobre CV a partir de una solución de RuCl₃ 0,5 mM usando como medio electrolítico H₂SO₄ 0,1M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$</i>	50
Figura 25.	<i>Cronoamperograma de la deposición de Ru en H₂SO₄ 0,1 M. $E_i = 0,40 \text{ V}$; $E_d = -0,2 \text{ V}$ durante 30seg.</i>	51
Figura 26.	<i>Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pd sobre CV a partir de una solución de PdCl₂ 0,1 mM en H₂SO₄ 0,1M, $v = 0,010 \text{ Vs}^{-1}$.</i>	52
Figura 27.	<i>Cronoamperograma de la deposición de Pd en H₂SO₄ 0,1 M. $E_i = 0,40 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$ durante 30seg.</i>	53
Figura 28.	<i>Respuesta voltamétrica de Pd sobre CV (Pt/CV) en H₂SO₄ 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 V hasta 1,20 V</i>	55
Figura 29.	<i>Cronoamperograma de la deposición de Pt y Ru en H₂SO₄ 0,1 M. $E_i = 0,40 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$ durante 60seg.</i>	56
Figura 30.	<i>Respuesta voltamétrica de Pt (1mM) y Ru (0,5mM) sobre CV en H₂SO₄ 0,5M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 V hasta 1,20 V.</i>	57
Figura 31.	<i>Micrográficas de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM) y Ru (0,5 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. $E_i \sim 0,4 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$; tiempo de deposición = 60 s.</i>	57
Figura 32.	<i>Cronoamperograma de la deposición de Pt (1,0 mM), Ru (0,5 mM) y Pd (0,1 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. $E_i = 0,40 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$ durante 60seg.</i>	58
Figura 33.	<i>Respuesta voltamétrica de Pt (1mM), Ru (0,5mM) y Pd (0,1mM) sobre CV en H₂SO₄ 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 V hasta 1,20 V.</i>	59

- Figura 34.** *Micrograffías de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM), Ru (0,5mM) y Pd (0,1mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i ~ 0,40 V; E_d = -0,20 V; tiempo de deposición = 60 s* 59
- Figura 35.** *Cronoamperograma de la deposición de Pt (1,0 mM), Ru (0,5mM) y Pd (0,5mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = -0,20 V durante 60seg.* 60
- Figura 36.** *Micrograffías de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM), Ru (0,5 mM) y Pd (0,5 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i ~ 0,40 V; E_d = - 0,20 V; tiempo de deposición = 60 s.* 60
- Figura 37.** *EDX del electrodo de CV modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM), Ru (0,5 mM) y Pd (0,5mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = - 0,20 V; tiempo de deposición = 60 s.* 61
- Figura 38.** *EDX del electrodo de CV modificado cronoamperométricamente con Pt (1,0 mM), Ru (0,5 mM) y Pd (0,5mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = - 0,20 V. Tiempo de deposición = 60 s.* 61
- Figura 39.** *Respuesta voltamétrica de Pt (1mM), Ru (0,5 mM) y Pd (0,5 mM) depositado sobre CV en H₂SO₄ 0,5 M. v = 0,05 Vs⁻¹. Ventana de potencial desde -0,20V hasta 1,20 V.* 62
- Figura 40.** *Efecto de la actividad catalítica del soporte en oxidación de metanol.* 64
- Figura 41.** *Respuesta electroquímica del electrodo modificado Pt / CV en H₂SO₄ 0,5 M + Metanol 0,5 M. v = 0,05 Vs⁻¹* 65
- Figura 42.** *Respuesta electroquímica del electrodo modificado Ru/CV en H₂SO₄ 0,5 M + Metanol 0,5 M. v = 0,050 Vs⁻¹.* 67

Figura 43.	<i>Respuesta electroquímica del electrodo modificado Pd/CV en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5 M. $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$.</i>	68
Figura 44.	<i>Respuesta electroquímica del electrodo modificado Ru/Pt/CV en H_2SO_4 0,5M + Metanol 0,5 M. Velocidad de barrido = $0,050 \text{ Vs}^{-1}$.</i>	69
Figura 45.	<i>Respuesta electroquímica del Electrodo 1 en H_2SO_4 0,5M + Metanol 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$</i>	71
Figura 46.	<i>Respuesta electroquímica del Electrodo 2 en H_2SO_4 0,5M + Metanol 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$.</i>	71
Figura 47.	<i>Estudio comparativo de los electrodos preparados en la oxidación de 0.5 M de Metanol + H_2SO_4 0.5 M. 1^{er} ciclo</i>	72
Figura 48.	<i>Relación de densidad de corriente para la oxidación de metanol 0.5 M</i>	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	<i>Propiedades físicas de los Elementos.</i>	20
Tabla 2.	<i>Reactivos.</i>	35
Tabla 3.	<i>Distribución de los elementos presentes en la superficie del electrodo.</i>	61
Tabla 4.	<i>Distribución de los elementos presentes en la superficie del electrodo.</i>	61
Tabla 5.	<i>Condiciones de trabajo para la síntesis de los electrodos</i>	63

I. INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desarrollos de la electroquímica en las últimas décadas ha sido la conversión de energía química en energía eléctrica. Debido a la preocupación reciente por el daño ambiental causado por los motores de combustión interna se ha retomado el interés en las celdas de combustible (CC) como fuente de energía más limpia como uno de los dispositivos más prometedores.

En la búsqueda de desarrollar CC con alimentación directa de alcoholes y de hidrocarburos de bajo peso molecular se han probado una gran cantidad de materiales catalizadores para la reacción de electro-oxidación y se ha encontrado que los metales del grupo del Platino son los que presentan mejores características de actividad y selectividad a la oxidación total de estos combustibles ^[1].

Entre diferentes moléculas orgánicas pequeñas (metanol, formaldehído, ácido fórmico, etanol) consideradas como posibles candidatos para operar en los ánodos de las CC, el metanol ha sido una de las más estudiadas ^[2]. El primer objetivo de la electrocatálisis de las reacciones involucradas en una CC es encontrar materiales electródicos donde tales reacciones ocurran a potenciales lo más cercano posibles a los potenciales termodinámicos de equilibrio. Esto tiene que ser así, de manera que se logre una diferencia de potenciales considerablemente alta entre el ánodo y el cátodo. Sin embargo, esto es una tarea difícil dado que, aun las moléculas mas simples (ej. CH_3OH), presentan enlaces que deben alargarse, romperse o modificarse para lograr convertir la molécula en CO_2 . Tales procesos usualmente tienen energías de activación muy altas y por lo tanto ocurren, a velocidades apropiadas, solo con la presencia de un catalizador ^[3].

Lo que concierne a la oxidación de metanol en CC se han hecho grandes esfuerzos en lograr un entendimiento básico del mecanismo de esta reacción con diferentes catalizadores ^[4]. El mecanismo global de esta reacción se puede resumir en términos de dos grandes etapas ^[5].

1. Electro adsorción del metanol en el metal catalizador produciendo intermediarios adsorbidos.
2. Adición de oxígeno al intermediario para generar CO_2 .

La mayoría de estos metales catalizadores consisten principalmente de metales nobles o elementos de los metales de transición, bien sea en aleaciones o combinados dentro de compuestos activos tales como óxidos o macrociclos. Para aumentar la actividad catalítica, estos materiales electródicos se dispersan usualmente sobre un sustrato conveniente (carbón vítreo, soportes metálicos) ^[6]. En este caso, los electrodos de platino se comportan como catalizadores eficientes y selectivos para un gran número de reacciones electrocatalíticas que incluyen moléculas orgánicas ^[7].

I.1. ELECTROCATÁLISIS

La electrocatálisis se define en su amplio sentido como el estudio de cómo las reacciones pueden ser aceleradas sobre un electrodo. Esto frecuentemente requiere que la superficie del electrodo sea modificada de alguna manera o que halla una molécula intermediaria cerca del electrodo o en solución. Estos son llamados electrocatalizadores o mediadores.

En virtud de que la catálisis puede resultar de aditivos homogéneos y/o heterogéneos, según el sistema bajo estudio, se hace la distinción entre la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea. El uso de este concepto se extendió a los sistemas conformados por una interfaz sólido / líquido. En esta interfaz se llevan a cabo las reacciones electroquímicas. De ahí que la catálisis en sistemas electroquímicos se llame electrocatálisis.

Así este fenómeno puede definirse como el estudio o la determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como potencial aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. La electrocatálisis constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multi-

electrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfaz electrodo (catalizador) / solución electrolítica (E / E). El papel de la superficie (electro) catalítica es de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. Naturalmente, con el fin de encontrar una explicación acerca de la actividad catalítica de las sustancias, es esencial examinar las propiedades de la superficie más que el seno del material. La característica de un átomo en la superficie es que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o en el seno del material ^[8].

La formación de un compuesto mediante una reacción electrocatalítica está asociada con una transferencia de carga, es decir, una corriente eléctrica a través del electrocatalizador.

Sobre la superficie de los electrodos sólidos se involucra la participación de especies adsorbidas que actúan tanto como intermediarios con tiempos cortos de vida media, como contaminantes (venenos) que dependen del sistema electroquímico. La presencia de diferentes especies adsorbidas abre la posibilidad para la formación de co-adsorbatos, y rearrreglos de los átomos de la superficie del substrato. Todo esto determina el tiempo de vida del material electrodico ^[9]. Asimismo, la eficiencia del electrodo sólido para una reacción en particular, depende del número de sitios activos por unidad de área, y la relación superficie-volumen, las cuales están directamente relacionadas a una velocidad de reacción óptima y a una mayor selectividad ^[10].

I.1.1. ELECTRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS (EQM)

Cuando un electrodo es introducido en una solución cualquiera, su superficie se recubre de una capa de moléculas del disolvente y de las otras especies presentes en la solución. Algunas sustancias presentes en la solución pueden modificar drásticamente el comportamiento electroquímico del electrodo. La modificación deliberada y controlada de la superficie del electrodo conduce así a nuevos electrodos con propiedades particulares que dependen de la modificación de la misma y que además pueden diferir ampliamente de aque-

llas que correspondían al electrodo original. Los electrodos modificados pueden ser clasificados de acuerdo con la técnica empleada para alcanzar su modificación y de allí se derivan los nombres dados a los mismos; así pueden encontrarse en la literatura nombres derivados tales como: electrodos derivatizados, recubiertos de polímeros, funcionalizados y electroquímicamente modificados ^[11].

En general la modificación de electrodos puede realizarse siguiendo dos metodologías: a) mediante métodos *exsitu* y b) mediante métodos *in-situ*.

Los métodos *exsitu* implican la modificación del electrodo en un medio diferente al medio en que va a ser evaluado, por consiguiente, su traslado a otro medio para ser evaluado. La mayoría de modificaciones se efectúan siguiendo métodos *exsitu*. Por el contrario en los métodos *insitu* la modificación se efectúa en el mismo medio en el que el electrodo va a ser evaluado. La modificación *exsitu* presenta como inconveniente el traslado del electrodo de un medio a otro, con la incertidumbre que se genera en cuanto al efecto de ese traslado. Por su parte la modificación *in-situ* no siempre es factible pues no es inusual que el medio requerido para efectuar la modificación sea incompatible con el medio en el que se quiere utilizar al electrodo modificado.

Otro aspecto que debe ser tomado muy en cuenta es el grado o extensión de la modificación. En el caso de las modificaciones efectuadas mediante depósitos, Las mismas pueden ser clasificadas de acuerdo a la forma y disposición del depósito ^[12]. Para los efectos del trabajo, aquí se clasificaran en tres categorías:

- a) *Modificación granular dispersa*. Depósitos en forma de núcleos dispersos sin que se alcance una cobertura total de la superficie original. Esta modificación permite que parte de la superficie original quede expuesta y por lo tanto su interacción con la sustancia electroactiva deberá ser tomada en cuenta al momento de ser juzgada la actividad del electrodo modificado.

- b) *Modificación mediante monocapa* atómica o película molecular con cobertura total de la superficie original. Aunque en este caso la modificación es total, existe cierta incertidumbre acerca del efecto del material original, por esta razón este tipo de modificación es preferible cuando se desea que el material subyacente participe indirectamente.
- c) El tercer tipo de modificación incorpora depósitos masivos y puede a su vez clasificarse en dos tipos ^[12]:
- i) *modificación mediante capa granular*
 - ii) *modificación mediante multicapa compacta o monolítica.*

En la *modificación granular*, las capas no son uniformes sino que tienen una estructura interna, por ejemplo, películas de óxidos y películas de polímeros esponjosos. Estas películas presentan borde de grano, cristales individuales y poros dentro de los cuales el electrolito puede penetrar. En este tipo de depósito se pueden presentar dominios con propiedades muy diferentes entre si o albergar partículas con propiedades catalíticas que pueden ser incorporadas por codeposición o por modificación posterior. La *modificación por multicapas compactas* se caracteriza por poseer un interior uniforme, proporcionando una cobertura y protección total de la superficie del electrodo original. En el caso de las modificaciones efectuadas mediante depósito metálico, permiten el estudio de la actividad del depósito sin interferencia del material electrolito original. Más aun, dado que las propiedades de los depósitos tales como la morfología y grado de cristalinidad pueden ser inducidos a los depósitos mediante el control de los potenciales de deposición ^[13], podría ser posible el estudio de los efectos de la morfología y la cristalinidad sobre el proceso en estudio.

Los electrodos químicamente modificados pueden consistir en una cubierta sobre el sustrato mediante una deposición redox de manera que se forme una película, frecuentemente irreversible, cuando la sustancia (metal, polímero, enzima, etc.) se oxida o se reduce a un estado menos soluble.

La electrocatálisis sobre un electrodo modificado es usualmente una reacción de transferencia de carga entre el electrodo y alguna solución del sustrato; en la cual esta procede a sobre-potenciales más bajos del que se presentaría sobre el electrodo sin modificar.

EQM comprende un enfoque relativamente moderno para los sistemas de electrodos, encontrando utilidad en:

- 1) un amplio espectro de investigaciones electroquímicas básicas, incluyendo la relación de transferencia electrónica heterogénea y la reactividad química en la superficie del electrodo, fenómenos electrostáticos, y fenómenos de transporte electrónico e iónico en polímeros
- 2) el diseño de dispositivos electroquímicos y sistemas para la aplicación en sentido químico, conversión y almacenamiento de energía, protección contra la corrosión, manifestación electrocromática y síntesis electroorgánicas ^[14]

I.2. ELECTRODEPOSICIÓN DE METALES.

La electrodeposición abarca un amplio conjunto de procesos los cuales son llevados a cabo con la finalidad de modificar las propiedades de un superficie metálica ^[15]. Los procesos de electrodeposición han sido ampliamente estudiados desde hace muchos años, habiendo alcanzado un desarrollo empírico considerable. El conocimiento teórico es menos extenso, pues, si bien se han dilucidado las etapas electroquímicas del proceso, la interpretación de los fenómenos de cristalización que conducen al crecimiento y compactación del depósito presenta ciertas dificultades. Otro problema consiste en dilucidar los efectos aditivos, cuya intervención en el proceso influye sobre las características y propiedades del depósito ^[15-17]

Desde el punto de vista fundamental hay dos aspectos importantes en la electrodeposición de metales: la cinética de los procesos elementales que participan en la formación y el crecimiento electroquímico de una nueva fase junto a la morfología de los depósitos, que suele estar determinada por las características de la cinética de la formación y crecimiento.

La electrodeposición de un metal tiene lugar en la interfase electrodo / electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico e incluye varios fenómenos de formación de fase. En la electrodeposición de metales un ion metálico M^{Z+} es transferido desde la solución hasta la superficie del electrodo. Este proceso redox involucra la formación de una fase sólida sobre la superficie del electrodo y se aplica el término “electrocristalización” para describirlo.

I.2,1 Electrocristalización de Metales con Actividad Electrocatalítica.

La electrocristalización se puede definir como un proceso inducido electroquímicamente que involucra la formación de una fase sólida sobre la superficie del electrodo. La nueva fase se produce como resultado de la reducción de iones en solución, como en el caso de la deposición de un metal o por la oxidación de la superficie del electrodo y la subsiguiente reacción con aniones para formar una película anódica.

La aparición de estructuras estables, conocidas como núcleos, es característica en los procesos que involucran transformaciones de fase. Estas estructuras son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como, frecuentemente, transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre. La secuencia de eventos que conducen a la formación y crecimiento de los núcleos de la fase en formación reduce la sobresaturación (o energía de Gibbs en exceso) del sistema y ocurre en todas las transformaciones de fase de primer orden. La nucleación de una fase nueva puede producirse entonces como consecuencia de variaciones de

temperatura, presión o composición y en forma particular, en sistemas electroquímicos, por cambios del potencial eléctrico. ^[18]

Las condiciones experimentales bajo las cuales se llevan a cabo los procesos de electrodeposición (densidad de corriente, potencial, concentración y composición del electrolito, acomplejamiento de los iones electroactivos) tienen efectos importantes sobre la morfología y propiedades de los depósitos metálicos obtenidos ^[19-21].

El proceso de electrocristalización en electrodos sólidos no es tan sencillo ya que los átomos metálicos deben incorporarse a la fase superficial para formar parte de una red ordenada y estable. Esto trae consigo la necesidad de tener en cuenta una serie de factores que no se presentan en las reacciones electroquímicas ordinarias, pero que son fundamentales en el desarrollo de la electrodeposición.

En el proceso de electrocristalización se pueden distinguir las siguientes etapas ^[22] (figura 1.):

1. Difusión de iones en solución hacia la superficie del electrodo.
2. Transferencia de electrones.
3. Pérdida parcial o completa de la solvatación, dando como resultado la formación de adátomos.
4. Difusión de adátomos a la superficie.
5. Agrupación de adátomos para formar núcleos sobre la superficie del sustrato.
6. Incorporación de adátomos a sitios de la red.
7. Desarrollo de las características cristalográficas y morfológicas de los depósitos.

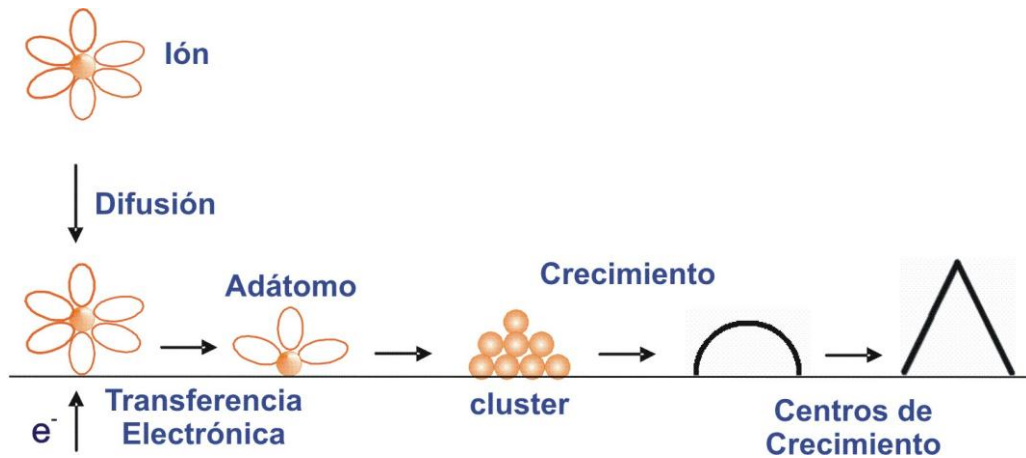


Figura 1.- Algunas etapas de electrocristalización de un metal sobre un sustrato de un material diferente.

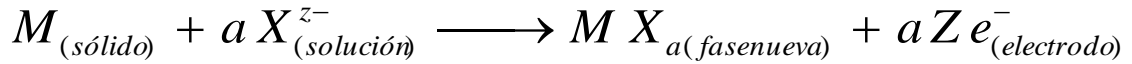
Hay que destacar que los núcleos formados en la etapa (5) tienen un tamaño crítico: crecen a una velocidad determinada por la incorporación de nuevos átomos y / o la velocidad de transporte de masa; es decir, la difusión de iones del metal hacia el centro de crecimiento. Finalmente ocurre un solapamiento que es visto como la unión de los cluster creciente o también, en el caso de control difusional, como la interferencia de las zonas de difusión.

I.2,1,1 Nucleación

La nucleación electroquímica puede considerarse como una serie de reacciones parciales, donde al menos una de ellas involucra la transferencia de portadores de carga (electrones e iones) a través de la doble capa en la frontera entre dos fases. La velocidad del proceso estará determinada por la diferencia de potencial que exista a través de la doble capa, en reacciones tales como:



Para la reducción de iones de metales a la fase metálica correspondiente, o



Para la formación de un electrodepósito anódico. De acuerdo con Erdey-Gruz y Volmer ^[8], la sobresaturación, c/c^∞ , donde c es la concentración de iones en solución en equilibrio con una superficie de radio de curvatura r y c^∞ es la concentración en equilibrio con la superficie plana, está determinada directamente por el sobrepotencial, $\eta = E - E_{rev}$, donde E es el potencial del electrodo y E_{rev} es el potencial de equilibrio que se establece en la ausencia de flujo neto de corriente¹. Para el electrodo metal/ion metálico,

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{C}{C^\infty}\right) \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday. Esta relación pone de manifiesto que las condiciones que gobiernan el proceso de nucleación electroquímica pueden ser controladas en forma rápida, precisa y reversible por medio del potencial externamente aplicado.

En los procesos de electrocristalización que se han estudiado cinéticamente, se ha encontrado que se forman núcleos discretos sobre la superficie. Por lo tanto se puede definir el número de sitios activos bajo condiciones experimentales como N_0 , donde la velocidad de aparición de un núcleo estable sigue una cinética de primer orden descrita por la siguiente ecuación ^[23, 24]:

$$N_{(t)} = N_0 \left(1 - e^{-At}\right) \quad (2)$$

Donde A es la constante de velocidad de nucleación y N es el número real de núcleos en un tiempo dado.

Para la etapa inicial de nucleación se tienen dos casos límites que son de especial interés. Si A es muy grande, todos los sitios del electrodo son convertidos a núcleos instantáneamente y la ecuación (2) se reduce a:

$$N \approx N_0 \quad (3a)$$

y se cumple cuando existe este número de centros preferentes en los que la probabilidad de formación de núcleos es independiente del tiempo y el proceso se desarrolla rápidamente. Por lo tanto, la ecuación (2) es referida como **nucleación instantánea**.

Para valores de A pequeños, la ecuación (2) se convierte en:

$$N \approx N_0 A t \quad (3b)$$

Ya que el termino exponencial en la ecuación (2) puede ser representado como una aproximación lineal ($-e^{-At} \approx -1 -At$). En este caso el número de núcleos N es una función del tiempo t y el proceso es referido como **nucleación progresiva**.

I.2,1,1.1. Crecimiento de núcleos ^[16, 25]

La nueva fase comienza con la formación de nuevos centros seguida por su crecimiento. Este crecimiento de los metales y películas anódicas sobre los electrodos se analiza considerando la geometría de sus centros de crecimiento. Cuando el transporte de materia hacia los centros de crecimiento es suficientemente rápido no es necesaria su consideración, pues la velocidad de crecimiento de los núcleos depende únicamente de factores geométricos. En estas condiciones y a potencial constante, la velocidad de crecimiento lateral de los núcleos viene expresada por la densidad de corriente:

$$I = n F k S \quad (4)$$

Donde k es la constante de velocidad electroquímica y S área normalizada cubierta por los centros de crecimiento. La densidad de corriente se puede formular también a partir del numero de moles de átomos depositados por unidad de tiempo (ρ / M) (dV / dt), donde V, ρ y M son el volumen, densidad y el peso molecular del material depositado, respectivamente, que expresada en función de la variación del área del núcleo, toma la forma

$$I = n F \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dt} \quad (5)$$

Mediante la igualdad

$$k S = \frac{\rho}{M} \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dt} \quad (6)$$

Como S y dV / dr son funciones conocidas de la geometría, por integración se obtiene r en función de t, con lo que S, y, por tanto, i, pueden expresarse en función del tiempo. Así, para el núcleo de la figura 1, de área lateral $2\pi rh$, aplicando la ecuación (6), resulta $S = \frac{2\pi hkMt}{\rho}$ y al sustituir en la ecuación

(4) queda:

$$i = \frac{2\pi nFhk^2 M}{\rho} t \quad (7)$$

En caso de un núcleo semiesférico, que crece tridimensionalmente, se obtiene la relación

$$i = \frac{2\pi nFk^3 M^2}{\rho^2} t^2 \quad (8)$$

Para otras geometrías se llega a ecuaciones análogas.

Para calcular la velocidad total de crecimiento, que incluye las contribuciones de todos los núcleos, se combinan las ecuaciones (7) y (8) con las ecuaciones (3) de la nucleación. De esta manera, en un crecimiento bidimensional resulta para:

$$i = \frac{2\pi nFhk^2 N_0 M}{\rho} t \quad (9)$$

Nucleación instantánea

$$i = \frac{2\pi nFhk^2 AN_0 M}{\rho} t^2 \quad (10)$$

Nucleación Progresiva

En un crecimiento tridimensional se obtiene:

$$i = \frac{2\pi nFk^3 N_0 M^2}{\rho^2} t^2 \quad (11)$$

Nucleación instantánea

$$i = \frac{2\pi nFk^2 AN_0 M^2}{\rho^2} t^3 \quad (12)$$

Nucleación Progresiva

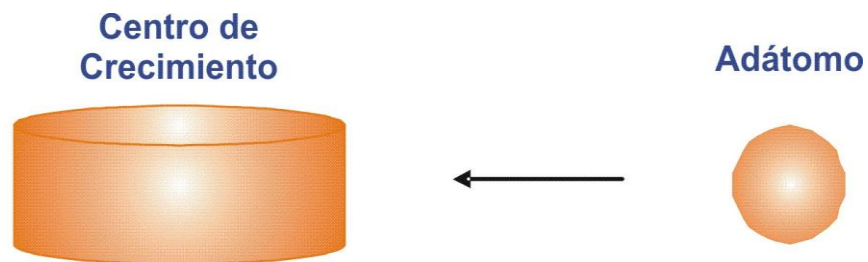


Figura 2.- Núcleo cilíndrico bidimensional

De acuerdo con estas cuatro ecuaciones, a partir de la variación de la densidad de corriente con el tiempo se puede estudiar el tipo de nucleación y su geometría. Sin embargo, no es posible diferenciar la nucleación bidimensional progresiva de la tridimensional instantánea, para esta distinción se requiere disponer de información complementaria.

A medida que transcurre el tiempo, el proceso de crecimiento de los núcleos se aleja de las condiciones iniciales y las ecuaciones (9) y (10) no son aplicables. Esto ha sido teóricamente resuelto con el concepto de área extendida introducido en el teorema de **Avrami** ^[26]. En dicho teorema se relaciona el área normalizada cubierta por los centros de crecimiento (V) con el área normalizada extendida (V_{ext}) mediante la siguiente ecuación:

$$V = 1 - e^{-V_{ext}} \quad (13)$$

Al considerar el área extendida se han establecido las correspondientes ecuaciones, equivalentes a las ecuaciones (9) y (10), que al representarlas en términos de parámetros adimensionales se obtiene:

Para nucleación instantánea:

$$\frac{i_{inst}}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{t-t_m^2}{t_m^2}\right)\right]} \quad (14)$$

Para nucleación progresiva:

$$\frac{i_{prog}}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m}\right) e^{\left[-\frac{2}{3}\left(\frac{t^3-t_m^3}{t_m^3}\right)\right]} \quad (15)$$

Siendo i_m y t_m valores de la densidad y del tiempo correspondiente al máximo de la curva corriente-tiempo. En la figura 3 se representa la forma característica de las curvas para los dos tipos de nucleación.

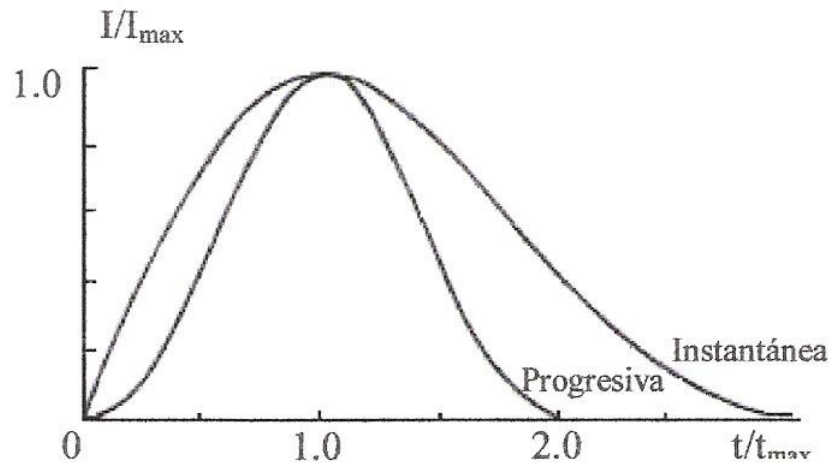


Figura 3.- *Transitorios corriente-tiempo teóricos para crecimiento bidimensional de nucleación instantánea y progresiva*

La forma de las curvas anteriores se usan como criterio de diagnostico para determinar que tipo de nucleación esta involucrado en determinado proceso.

En la nucleación múltiple bajo control difusional, el núcleo crece independientemente de los primeros niveles de transición y a tiempos muy largos ocurre un solapamiento entre los campos de difusión de los núcleos en crecimiento. Considerando esto, Scharifker y colaboradores ^[27] propusieron las siguientes expresiones corriente potenciostáticas-tiempo para nucleaciones instantáneas y progresivas con crecimiento controlado por difusión respectivamente:

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - e^{-N_0 \pi k D t} \right] \quad (16)$$

Nucleación instantánea

$$k \equiv \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2}$$

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - e^{\left(\frac{-A\pi k^2 D t^2}{2} \right)} \right] \quad (17)$$

Nucleación Progresiva

$$k \equiv \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi CM}{\rho} \right)^{1/2}$$

Donde z es el número de cargas de la reacción, D el coeficiente de difusión, c la concentración del catión activo, M la masa molar, ρ la densidad del depósito, y N₀ es la densidad de nucleación (cm⁻²) mientras que A es la constante de velocidad de nucleación (cm⁻² s⁻¹).

I.2.2. Deposición a Subpotenciales (UPD). ^[28-31]

El fenómeno de deposición a subpotencial (UPD) es una forma de promover modificaciones electroquímicas de una superficie a nivel de submonocapas o monocapas de átomos metálicos sobre un sustrato. Una típica capa a UPD se forma cuando un metal se deposita sobre un sustrato metálico diferente con una función de trabajo elevada (φ), frecuentemente metales nobles. UPD implica la formación de una monocapa metálica sobre un sustrato dife-

rente, a potenciales más positivos del potencial reversible calculado de la ecuación de Nernst. Típicamente, UPD se observa cuando la energía de enlace en los átomos depositados y el sustrato excede la energía entre los átomos del material depositado.

La electrodeposición de sub-monocapas o monocapas es otra forma de obtener depósitos metálicos, y esta muy relacionada con la influencia de la orientación cristalográfica durante el proceso de deposición, en donde cada cara específica define diferentes arreglo en función de las fuerzas que actúan entre adsorbato - adsorbato y adsorbato - superficie que se necesitan para la formación de la película.

En este caso, la relación entre la función de trabajo del sustrato y la de los depósitos es el opuesto del que se necesita para UPD. Normalmente, las películas formadas no se disuelven tan fácilmente y son muy estables como los óxidos, en cambio, las películas formadas a UPD son reversibles o quasi-reversibles.

Los modelos sugeridos para la monocapa de adátomos adsorbidos se basan en la formación de una monocapa bidimensional. La magnitud del subpotencial puede servir para determinar la energía de enlace de los adátomos al sustrato, ya que el potencial químico de los adátomos ($\mu_{ad}(\theta)$) es distinto del potencial químico del metal. Esto se expresa por la siguiente relación:

$$\mu_{ad}(\theta) - \mu_M = zC |E_{ad}(\theta) - E_{rev}| = zC \Delta E_p \quad (18)$$

Donde $E_{ad}(\theta)$ es el potencial necesario para alcanzar en el sustrato el grado de recubrimiento θ y E_{rev} es el potencial reversible del metal que se deposita, según la ecuación de Nernst.

Para explicar la deposición a subpotencial se considera la diferencia entre las funciones de trabajo (ϕ) del sustrato y del adsorbato. El exceso de energía de enlace, medido en función de ΔE_p , es proporcional a la diferencia entre las funciones trabajo:

$$e\Delta E_p = 0.5\Delta(\theta) \quad (19)$$

I.3. ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO. [32, 33].

Uno de los principales medios de avance en la electroquímica se efectúa mediante el desarrollo de electrodos de fácil adquisición, gran estabilidad y actividad electroquímica. En este sentido, los materiales de carbón han encontrado una muy amplia aplicación como electrodos debido a su alta conductividad eléctrica y su disponibilidad en diversas formas, dispersas y compactas, y por lo económico de dichos materiales.

Las investigaciones efectuadas a los materiales de carbón han revelado que poseen propiedades únicas que pueden ser variadas a voluntad simplemente cambiando la estructura cristalina del carbón. De acuerdo con esto, es posible clasificar las superficies de carbón que contienen oxígeno en dos grupos: a) aquellas que contienen grupos ácidos y b) aquellas con grupos básicos.

Hasta la fecha se conocen una amplia variedad de formas amorfas y parcialmente cristalinas de carbón. El carbón vítreo es una forma intermedia de carbón cuyos cristales, de aproximadamente 10nm, su densidad es de aproximadamente $1,5 \text{ g/cm}^3$, y su poro promedio es de unos 2nm de diámetro. El carbón vítreo es isotrópico, impermeable a los gases, y un excelente conductor eléctrico. Una de las propiedades más importantes de estos materiales amorfos o parcialmente cristalinos, es su tendencia a grafitizarse; proceso este que conduce a una pérdida de la resistencia mecánica y la dureza, pero esto no ocurre sino hasta $3200 \text{ }^\circ\text{C}$. El carbón vítreo es más estable y resistente que el grafito artificial ante la acción de varios agentes oxidantes. Sin embargo, la mezcla de los ácidos sulfúrico y nítrico puede descomponerlo.

En años recientes se ha incrementado la atención prestada al pretratamiento de los electrodos sólidos, especialmente aquellos de carbón vítreo, con el objeto de obtener superficies bien definidas. Muchos métodos han sido empleados con tal propósito; entre estos la pulitura mecánica, la ultrasonificación, la activación térmica, la activación o pretratamiento químico y la activación o pretratamiento electroquímico. El tratamiento mecánico, si bien elimina algunos contaminantes, puede introducir otros, además, en presencia de aire

puede aumentar el contenido de oxígeno quimisorbido. En general, el tratamiento mecánico va seguido de un proceso de activación adicional, la mayoría de las veces un tratamiento térmico. Los electrodos de carbón vítreo sometidos a ultrasonificación sufren un proceso de activación en consecuencia de una limpieza efectiva de la superficie del electrodo más que de la modificación. El tratamiento químico y su efecto dependen fuertemente de las condiciones experimentales así como el tratamiento térmico dado al electrodo.

El tratamiento electroquímico resulta especialmente atractivo porque puede ser efectuado sin instrumentación adicional, a menudo en la solución de prueba. El pretratamiento electroquímico usualmente consiste en un ciclaje dentro de un intervalo de potenciales de polarización adecuado. Algunos autores resaltan que la aplicación de estos potenciales constituye un procedimiento de limpieza, por cuanto eliminaría las películas pasivantes. Sin, embargo, estos procedimientos son muy empíricos. Desde hace algún tiempo se conoce bien que los electrodos de carbón vítreo en sus diferentes variedades, sufren modificaciones en su comportamiento cuando son sometidos a tensiones eléctricas.

El carbón vítreo esta constituido por bandas de estructuras aromáticas entrecruzadas. En el carbón vítreo sin modificar las bandas superficiales están enlazadas químicamente y los bordes no están expuestos. Sin embargo, los mecanismos de activación, así como las alteraciones introducidas por la aplicación de fuertes tensiones eléctricas no están muy claros, aunque se sospecha que involucran a los grupos funcionales superficiales, especialmente del tipo carbono-oxígeno (Figura 4.)

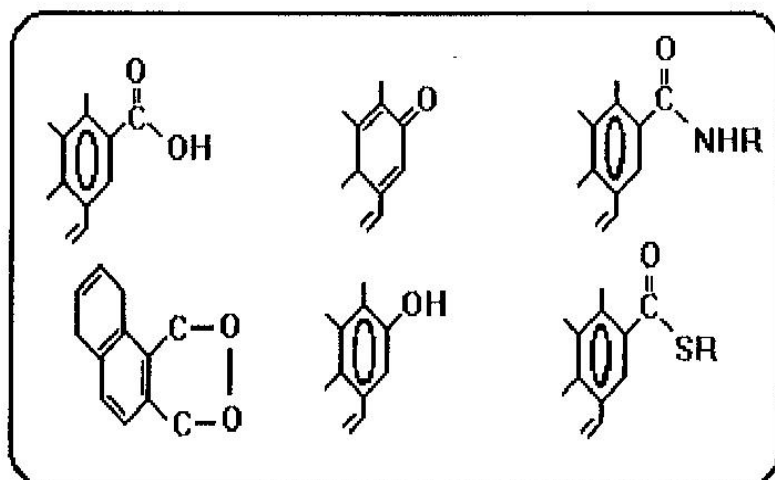


Figura 4.- Principales grupos funcionales en la superficie del carbón vítreo.

I.4. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS ELEMENTOS: PLATINO, PALADIO, RUTENIO.

Estos metales, por su comportamiento químico, se parecen al platino; por lo tanto se conocen como pertenecientes al “grupo del platino”. Son los elementos más pesados del grupo VIII-B, siendo el más abundante el platino. Las aleaciones ricas en platino contienen, generalmente, además de los otros metales del grupo, otros metales nobles como Ag u Au.

Todos estos elementos poseen estado de oxidación variable y sus iones y compuestos son muy coloreados en casi todos sus estados de oxidación. Estos metales son utilizados como catalizadores, empleándose en la práctica técnicas especiales para reducir las sales de los metales en la superficie de distintos soportes.

En la tabla 1 se indican algunas de las propiedades de los metales puros ^[34]:

Tabla 1.- *Propiedades físicas de los Elementos.*

Elemento	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Características Básicas	Óxidos comunes
Pt	1769	3825	Blanco grisáceo, lustroso, maleable, dúctil	PtO ₂ (pardo)
Pd	1552	2963	Blanco grisáceo, lustroso, maleable, dúctil	PdO (negro)
Ru	2310	4150	Blanco grisáceo, brillante, bastante duro	RuO ₂ (negro azulado) RuO ₄ (amarillo naranja)

I.5. ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATINO, PALADIO Y RUTENIO.

En los últimos años una gran cantidad de esfuerzos se han dirigido a estudiar los procesos electroquímicos que involucran moléculas orgánicas pequeñas (metanol, ácido fórmico, reducir CO₂ y etanol, entre otros). Estos esfuerzos han arrojado nuevos conocimientos básicos sobre la electrocatálisis de los procesos que conciernen a estas especies. ^[35]

La electrodeposición de partículas metálicas sobre un sustrato (metálico o no metálico) es un método utilizado para preparar electrocatalizadores. Se ha encontrado que el platino es el metal mas activo para la electro-oxidación de moléculas orgánicas a dióxido de carbono, tanto en soluciones ácidas o alcalinas, pero se tiene el inconveniente que se desactiva por envenenamiento de su superficie.

Una forma de mejorar las propiedades del platino y disminuir el envenenamiento de su superficie por especies fuertemente absorbidas es modificando la superficie del electrodo mediante la fabricación de aleaciones masivas o por la incorporación de un segundo ^[36-38] o tercer metal mediante electrodeposición a subpotenciales (UPD).

Se conoce que dentro de los electrodos empleados para electrooxidar moléculas orgánicas, los catalizadores cuya base es el platino se han empleado

con considerable éxito, a pesar de que estos son objeto de envenenamiento debido a la adsorción de moléculas de CO sobre el Pt, lo que reduce drásticamente la actividad catalítica. Por lo que la adición de otros metales (M) y óxidos de metales (MO) tales como: Ru, Rh, Sn, Re, Pd, Mo, Ti, Co, Ni, CoO₂, RuO₂, SnO₂, es necesario para mejorar la actividad catalítica del Pt. [39]

El comportamiento del CO adsorbido ha sido estudiado frecuentemente por medio de la respuesta espectroscópica vibracional, la cual presenta características particulares cuando los espectros del CO adsorbido son obtenidos sobre partículas metálicas depositadas en sustratos moderadamente reflectores. [40]

Sin embargo, los catalizadores binarios PtRu preparados por diferentes procedimientos (aleaciones, adsorción de Ru sobre Pt, deposición de Pt y Ru sobre sustratos inertes, etc.) han demostrado, por diferentes estudios, que son los electrocatalizadores más efectivos para la electrooxidación total del CO y de moléculas pequeñas como el metanol y el ácido fórmico a CO₂. [35]

Se cree que el Ru aumenta la reactividad de la oxidación y modera el efecto de envenenamiento de los intermediarios meta-estables en el llamado mecanismo bifuncional. [41]

El rutenio también modifica el comportamiento electrónico del platino vía “efecto ligando”. [28]

Actualmente, otros catalizadores a base de Pt son empleados en la oxidación de ácido fórmico en los ánodos de las celdas de combustible, para mejorar las características de estas celdas.

Se han llevado a cabo investigaciones para desarrollar catalizadores con una mayor actividad hacia la oxidación de HCOOH y menos costosos que los catalizadores a base de Pt, y se ha encontrado que los catalizadores a base de Pd son una excelente alternativa en celdas de combustible [42]. Este exhibe una mayor actividad para la electro-oxidación de compuestos orgánicos en presencia de electrólitos ácidos y básicos que los catalizadores a base de Pt,

gracias a su capacidad de absorción de hidrógeno ^[43], pero estos se envenenan rápidamente por lo que se cree sean especies OH adsorbidas. Capas finas de Pd depositados sobre varios metales de transición (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Au) fueron investigados para mejorar la actividad catalítica y resistencia al envenenamiento.

Se han estudiado las propiedades electrocatalíticas de micropartículas de Pd para la oxidación de hidroxilamina ^[44] y del ácido oxálico ^[45]. En este último caso, con concentraciones superficiales de Pd depositado sobre carbono vítreo del orden de 5 a 7 $\mu\text{g cm}^{-2}$, se encontró que el Pd se estabiliza a potenciales positivos gracias a la formación de óxidos e hidróxidos de Pd (PdO, PdOH, Pd (OH)₂, PdO₂ y PdO₃).

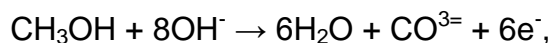
I.6. OXIDACIÓN DE METANOL. ^[5,18]

El metanol es un combustible líquido atractivo ya que es relativamente barato cuando se produce a partir del gas natural o del carbón. Es soluble en electrolitos acuosos y fáciles de manejar. Desafortunadamente, no es particularmente reactivo sobre cualquier catalizador conocido bajo condiciones acuosas, y su conversión directa, aun a sobrepotenciales altos, generalmente requiere grandes cantidades de catalizador que contenga aleaciones de metales nobles.

La oxidación electroquímica del metanol produce el dióxido de carbono:



Aun si las velocidades de reacción son mayores en los electrolitos alcalinos (e.g., KOH) que en los ácidos, el anterior es de utilidad limitada debido a la formación de carbonato y bicarbonato:



necesitando la renovación continua del electrolito. Los electrolitos neutros tienen más bien conductividades iónicas bajas, pero aún más importante, ellos muestran una concentración de polarización mucho más grande para

los iones conductores que en los ácidos o álcalis fuertes. Por consecuencia ellos producen la acumulación de los iones OH^- en el cátodo e iones H^+ en el ánodo, reduciendo el voltaje de la celda en un orden de 800 mV a densidades de corriente prácticas. Sin embargo, soluciones buffer que rechazan el CO_2 conteniendo una sal muy soluble (por ejemplo, carbonato-bicarbonato de cesio) pueden reducir en algo este problema, aunque los costos elevados y la baja disponibilidad del cesio no permiten su uso para fines prácticos. Por estas razones los electrólitos ácidos, notablemente el ácido sulfúrico, han sido usados más comúnmente para el estudio de la oxidación del metanol.

Los catalizadores ánodos de platino también llegan a ser contaminados por los productos de oxidación parcial del metanol. Es por eso que en la actualidad se investigan y desarrollan aleaciones, tales como Pt-Ru, Pt-Sn, etc., para evitar o disminuir dicha contaminación.

Hasta ahora la reacción de oxidación del metanol se ha llevado a cabo con catalizadores a base de platino, usando ácido sulfúrico como electrolito. La reacción global en ácido muestra que el electrocatalizador debe desempeñar un papel bifuncional, ya que debe adsorber simultáneamente el metanol y el agua. Puesto que el agua es un reactivo, si no se mantiene una alta actividad del agua en la vecindad del ánodo la velocidad de reacción disminuye. Ha sido demostrado que el uso de aleaciones de metales nobles da mejores resultados que los metales nobles puros. El platino ha sido por ejemplo aleado: Pt-M, donde M = Ti, Ta, Ru, Pd, Re, Os, Hg, Sn, As, Sb, y Bi. La mejora catalítica por la presencia del segundo metal parece relacionarse a la facilidad con que el segundo metal active el agua, aumentando la velocidad de oxidación del metanol. También parece ser que los metales de aleación tales como el rutenio, antimonio, renio, y molibdeno pueden actuar como co-catalizadores que permiten la oxidación del veneno intermediario CO_{ads} también como el intermediario adsorbido COH_{ads} . Se ha sugerido que el componente de elevada afinidad al oxígeno actúa independientemente al platino, permitiendo la oxidación de los residuos venenosos vía procesos redox de

superficie; alternatively, in a solid solution it can be altered the electronic configuration of platinum to exalt the adsorption more strongly with oxygen. In any event, the function of the electrocatalyzers with alloys of platinum is associated with the adsorption of water or more well the species OH_{ads} at low potentials.

Además, la presencia del componente de aleación puede debilitar el enlace entre el intermediario que envenena y la superficie del platino. El electrocatalizador ideal para la oxidación del metanol debe ser bifuncional, i.e., debe ser capaz de adsorber y de deshidrogenar el metanol, y debe simultáneamente ser capaz de co-adsorber los productos de oxidación del agua, i.e., $-\text{OH}_{\text{ads}}$ o $-\text{O}_{\text{ads}}$. Hasta la fecha, los electrocatalizadores más efectivos para todos los electrolitos acuosos parecen ser las aleaciones de platino, particularmente platino-rutenio.



Figura 5.- Esquema descriptivo del proceso probable de la electrooxidación de metanol en ánodos de Pt y PtRu.

I.7. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS. [46-48]

I.7.1. Voltametría cíclica.

La técnica de voltametría cíclica (CV) fueron introducidas primero por Mathe-son y Nicols en 1938 y fueron descritas teóricamente por Randles-Sevcik diez años más tarde y es quizás una de las técnicas electroanalíticas mas versátiles para el estudio de especies electroactivas. La voltametría permite diagnosticar un sistema electroquímico mediante su relación corriente – potencial. Esta técnica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía continuamente con el tiempo.

Cuando se estudia un sistema por primera vez, lo primero que se realiza es un evaluación voltamétrica que nos permite determinar las siguientes características cualitativas: 1) ventana de potencial, 2) naturaleza del proceso (difusional, adsorción – desorción), 3) número de procesos que ocurren, 4) reversibilidad de los procesos y 5) presencia de reacciones químicas acopladas.

La voltametría cíclica es una técnica de barrido de potencial que ha sido utilizada en las últimas décadas en el estudio de una amplia gama de sistemas, ya que permite determinar una serie de parámetros cinéticos importantes.

En la figura 6 se muestra un programa de potencial aplicado en voltametría cíclica, el cual consiste en un barrido de potencial del electrodo entre los límites E_1 y E_2 que es el barrido directo; una vez alcanzado E_2 , el barrido es revertido (barrido inverso), generalmente el barrido inverso se realiza a la misma velocidad, pero de ser necesario, se pueden variar las velocidades. Las velocidades de barrido empleadas en experimentos comunes van desde unos pocos mV/s hasta algunos cientos de mV/s.

En la zona del potencial aplicado es donde ocurre la reacción electródica, y se registra una corriente faradaica, debida al proceso de interés; comúnmente, esta representada por picos los cuales pueden aparecer o desaparecer en los límites de potencial cuando se varia la velocidad de barrido; también se

pueden observar diferencias entre el primer y el segundo ciclo de barrido, por lo que es posible distinguir picos relacionados entre si.

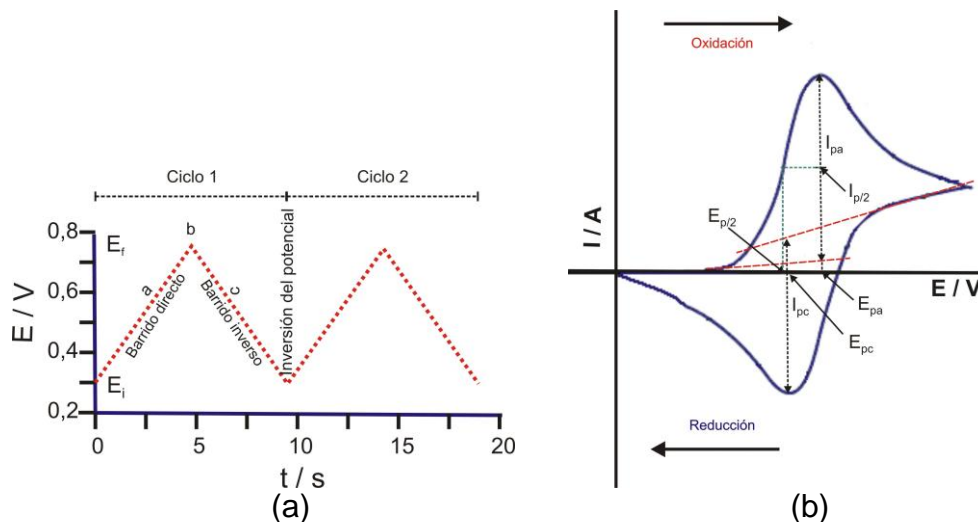


Figura 6.- Voltagrama, (a) Potencial aplicado, (b) Respuesta del sistema

I.1,7,1,1. Procesos Reversibles.

La voltametría cíclica permite concluir acerca de la reversibilidad de una reacción. Un voltagrama de un proceso reversible se observa en la figura 7, y un proceso reversible debe cumplir con las siguientes condiciones (criterios de Nicholson y Shain):

$$1) \Delta E_p = E_{pA} - E_{pC} = \frac{59}{n} \text{ mV}$$

$$2) \left| \frac{I_{pA}}{I_{pC}} \right| = 1.$$

$$3) \frac{dE}{dt} = 0$$

La forma de voltagrama cíclico, y la densidad de corriente de pico en $A \text{ cm}^{-2}$, viene dada por la ecuación de Randles – Sevcik, que esta definida a 25°C y es la siguiente:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^\infty v^{1/2} \quad (20)$$

Ecuación de Randles – Sevcik a 25 °C

Donde:

D, corresponde al coeficiente de difusión, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.

v, es la velocidad de barrido, expresada en V s^{-1} .

C^∞ , es la concentración de la especie electroactiva, en mol cm^{-3}

De esta ecuación se observa que la densidad de corriente es proporcional a la concentración de la especie electroactiva (C^∞) y a las raíces cuadradas de la velocidad de barrido (v) y del coeficiente de difusión (D).

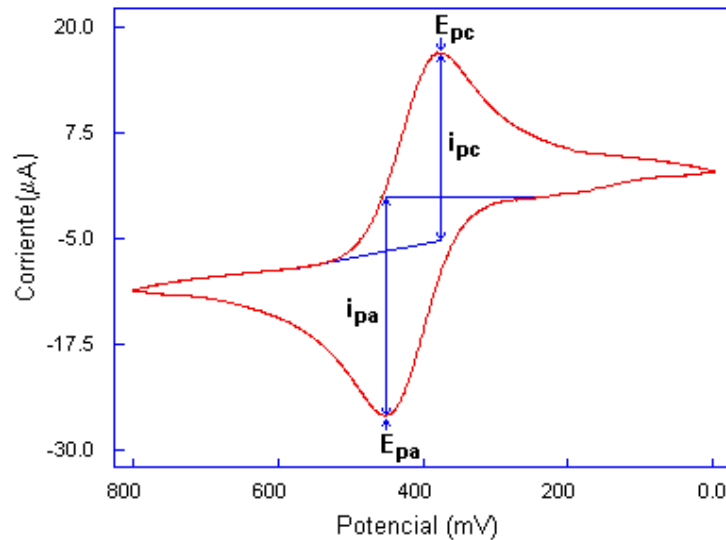


Figura 7.- Voltograma cíclico de un sistema reversible.

I.1,7,1,2. Procesos Irreversibles.

En el caso de sistemas reversibles, la velocidad de transferencia electrónica y todos los potenciales son significativamente más grande que la velocidad de transporte de masa y por lo tanto el equilibrio nernstiano se mantiene

siempre en la superficie del electrodo, ahora; cuando la velocidad de transferencia electrónica es insuficiente para mantener el equilibrio en la superficie, el voltograma cíclico cambia su forma, y el sistema es irreversible.

En la figura 8 se muestran voltagramas de un sistema irreversible. Un proceso irreversible cumple con los siguientes criterios de diagnóstico:

1) No aparece el pico de barrido inverso; y si aparece se cumple que:

$$\Delta E_p > 59 \text{ n mV.}$$

2) E_p se desplaza de valores al variar v .

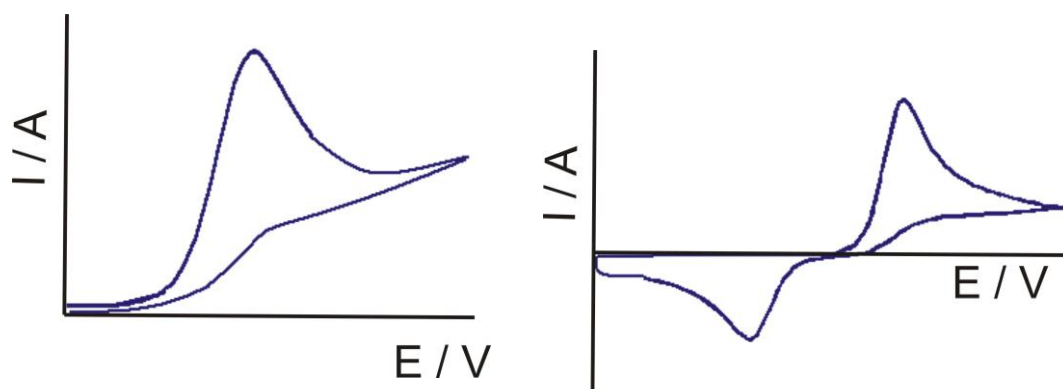


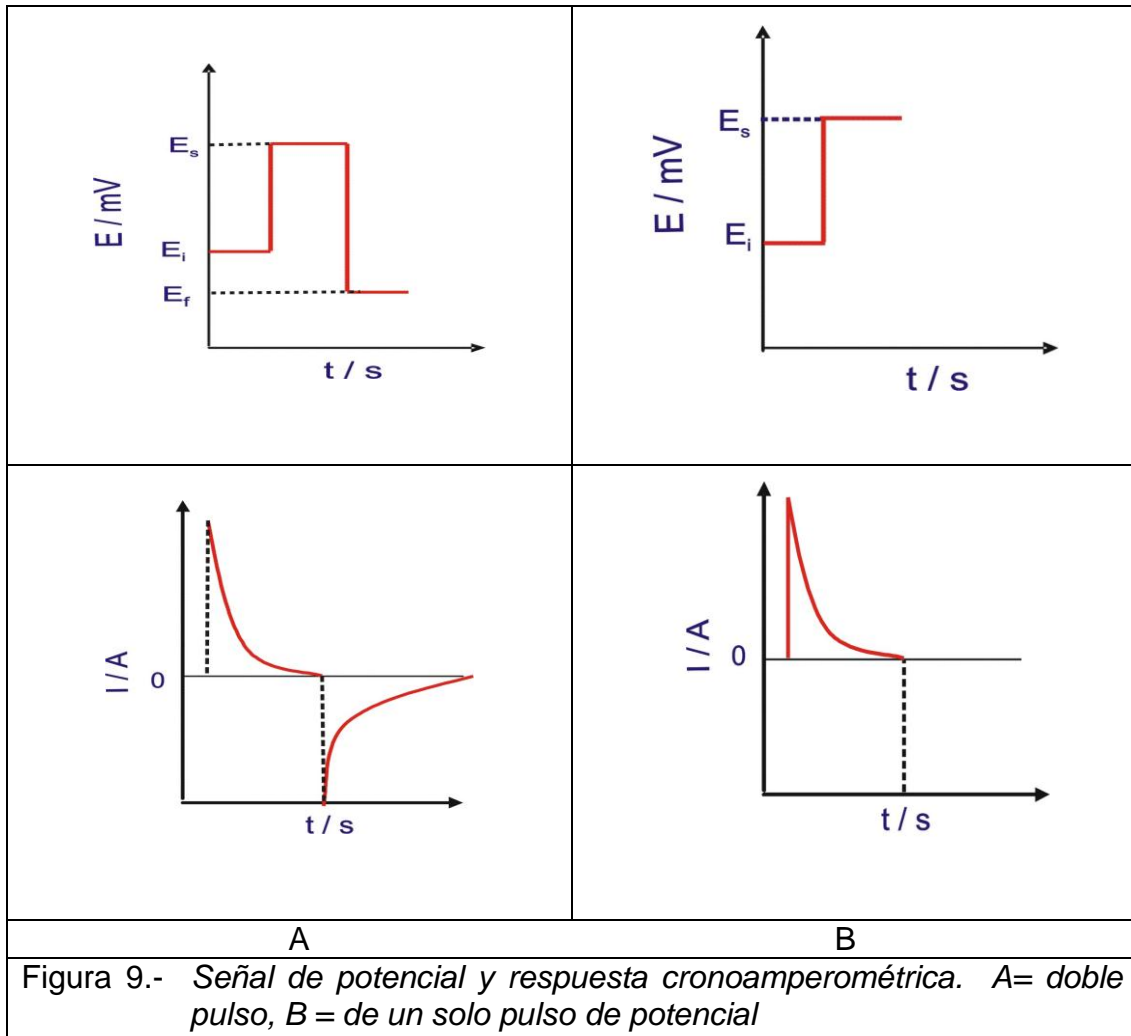
Figura 8.- Voltograma cíclico de un sistema irreversible y uno cuasireversible.

I.1,7,1,3. Estudios Cinéticos.

La voltametría ha demostrado ser bastante útil para la investigación cuantitativa de reacciones que involucran procesos de superficie (por ejemplo adsorción). Si la representación gráfica de I_p vs v es lineal, se puede afirmar que la reacción está gobernada fundamentalmente por procesos de adsorción sobre el electrodo. Por otra parte, una gráfica de I_p vs $v^{1/2}$ que muestre un comportamiento lineal, indica que el proceso electroquímico está controlado por difusión. Si ninguna de las gráficas anteriores da una línea recta, entonces debe representarse $I_p / v^{1/2}$ vs v ; una línea horizontal indica que no hay reacciones químicas acopladas.

I.7,1,2. Cronoamperometría

El pulso de potencial que se aplica en esta técnica consiste en una forma cuadrada de señal de voltaje, tal como se muestra en la figura 9, partiendo de un potencial E_i , que es un valor de potencial en el cual se producen corrientes no faradaicas; (sin reacción redox) luego, el potencial es pasado a un valor superior, donde ocurre la reacción.



El potencial se puede mantener a un valor constante de E_s hasta el final del experimento, este se denomina pulso de un solo paso. Si el potencial se lleva a un valor final E_f , la señal se denomina de doble paso o doble pulso y a partir de ésta puede obtenerse información muy importante sobre el proceso

electrónico. Los productos o intermediarios de reacción formados en el primer pulso, se estudian en el segundo pulso. En la Cronoamperometría la corriente está determinada por la velocidad de transporte de masa de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo de trabajo; esto es la velocidad de difusión. La corriente de difusión está dada por la ecuación de Cottrell:

$$I(t) = nFAD_0^{1/2} C_0^{3/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (21)$$

Donde C_0 es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución, en moles/cm³ y t es el tiempo en segundos. En esta ecuación el producto $I(t) \cdot t^{1/2}$ es constante y el coeficiente de difusión puede obtenerse si el valor de n y de A se conocen.

El comportamiento esperado para la corriente durante un experimento cronamperométrico es determinado por la distribución de perfiles de concentración. Se observa para un cronamperograma que a un tiempo igual a cero el valor registrado de corriente tiende a infinito pero a medida que el tiempo transcurre el valor de corriente tiende a cero, este hecho puede deducirse de la ecuación de Cottrell.

I.8. CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS.

La estructura de la superficie de los electrodos obtenidos por la deposición de platino, rutenio y paladio sobre carbón vítreo, puede ser determinada por la realización de medidas de estructura y composición de partículas empleando técnicas de caracterización físico-química, que tienen como objetivo aportar información relacionada no solo, sobre las características estructurales y de textura de los materiales, sino también de las características de los centros activos. Las técnicas empleadas fueron:

1.8.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB). (SEM: Scanning Electron Microscopy).

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.^[49]

El microscopio electrónico de barrido es un aparato que emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen. La MEB produce imágenes de alta resolución y la preparación de las muestras es relativamente fácil, ya que solo se requiere estas sean conductoras.

Información que se obtiene:

- Topografía de la superficie.
- Número atómico e información sobre orientación.
- Diferenciación entre la rugosidad de la superficie, porosidad, depósitos granulares, tensión relacionada a la pequeñas grietas sobre la superficie.
- Medidas de las dimensiones críticas.

1.8.2. Dispersión de rayos X. (EDX Energy Dispersive X-ray).^[49]

La dispersión de rayos X, es una técnica empleada para identificar la composición elemental de una determinada muestra. El sistema en análisis de EDX trabaja integrado a una microscopio de barrido electrónico (MEB) y no puede operar por si mismo sino que esta acoplado a este último.

Un espectro EDX, normalmente despliega una serie de picos que corresponden a los niveles de energía de los rayos X recibidos. Cada uno de estos picos es único para un determinado átomo, por lo que corresponde a un solo elemento. El mayor pico de un espectro indica elemento en mayor concentración de la muestra.

II. PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

II.1. HIPÓTESIS

Es posible preparar electrocatalizadores trimetálicos soportados sobre carbón vítreo, mediante la codeposición de Platino (Pt), Rutenio (Ru) y Paladio (Pd) sobre este sustrato, lo cual permitiría modificar las propiedades superficiales del electrodo y con ello aumentar su actividad catalítica. Por lo tanto, se espera que el sistema Pt / Ru / Pd / CV active los procesos electroquímicos superficiales para la oxidación de metanol.

II.2. OBJETIVOS

II.2.1. *Objetivo general*

- Desarrollar electrocatalizadores trimetálicos Pt / Pd / Ru empleando como soporte carbón vítreo (CV) y evaluar estos en el proceso de electrooxidación de Metanol.

II.2.2. *Objetivos específicos*

- Desarrollar y caracterizar los electrodos metálicos puros soportados sobre carbón vítreo (Pt / CV, Pd / CV, Ru / CV).
- Optimizar condiciones: Concentración del electrolito, pH y velocidad de barrido.
- Estudiar y optimizar el efecto de las variables electroquímicas: Velocidad de barrido, pulso potencial y tiempo de deposición.
- Evaluar la oxidación del metanol para el electrodo trimetálico.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. CELDA ELECTROQUÍMICA Y ELECTRODOS.

Para la preparación de los electrocatalizadores y el estudio catalítico en la electrooxidación de metanol se empleó una celda de vidrio de dos compartimientos y tres electrodos como se ilustra en la figura 10, estableciéndose el contacto entre los dos compartimientos a través de un capilar Luggin. Adicionalmente, la celda posee un sistema que permite la entrada y salida de gas para mantener atmósfera inerte.

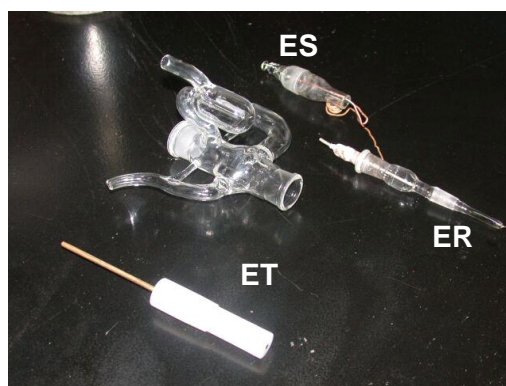


Figura 10.- Celda de dos compartimientos y tres electrodos

Como **electrodo de trabajo** se utilizó un electrodo constituido por un disco de carbón vítreo (Electrosynthesis Co. Inc.), de $0,279 \text{ cm}^2$ de área geométrica, como sustrato para la deposición de platino, rutenio y paladio.

Antes y después de la deposición de los metales, la superficie del carbón vítreo se pulió usando alúmina en forma decreciente de grado ($0,3 - 0,05 \mu\text{m}$) hasta obtener una apariencia de espejo; luego, se llevaba a un baño de ultrasonido durante 15 minutos.

Los electrodos fueron diseñados y contruidos de tal manera que el tope con el carbón vítreo pudiese ser retirado para facilitar su estudio por microscopía óptica y barrido electrónico.

El **contraelectrodo** consistió en un alambre de Platino el cual se flameó cada vez antes de su uso y el **electrodo de referencia** fue Ag /AgCl (KCl_{sat}), haciéndose la conversión a escala de Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE). $E_{\text{Ag/AgCl(KCl}_{\text{sat}})} = -0,199 \text{ V vs SHE}$.

III.2. ELECTROLITO SOPORTE.

Las reacciones electroquímicas que involucraron la deposición de platino, rutenio y paladio, se llevaron a cabo usando soluciones acuosas de ácido sulfúrico 0,1 M y los estudios catalíticos para la electrooxidación de metanol se realizaron en soluciones acuosas de ácido sulfúrico 0,5 M. Cada solución ofreció una ventana de potencial apropiada, de acuerdo al sistema bajo estudio.

III.3. EQUIPOS.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas usando un potencióstato B.A.S. Epsilon, acoplado a una PC para la adquisición y procesamiento de datos.



Figura 11.- Potenciostato Modelo BASi EPSILON-EC

La morfología y la composición química de los materiales se estudiaron empleando un microscopio de barrido electrónico Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX, Noran) de la System Six Company.

III.4. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE VIDRIO

Todo el material de vidrio, incluyendo celdas y material volumétrico, se lavó previamente con acetona y abundante agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$), para luego sumergirlos en una mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (1:1) durante dos horas. Luego se lavó con abundante agua y se colocó en agua hirviendo durante media hora para finalmente secarlo en la estufa a 45°C .

III.5. REACTIVOS

Los reactivos fueron empleados sin purificación previa, y sus características principales se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.- *Reactivos*

REACTIVO	PROCEDENCIA	CONCENTRACIÓN PORCENTUAL
Cloruro de Rutenio (RuCl_3)	Merck,	99,99%
Cloruro de Paladio (PdCl_2)	Riedel-de Haën	99,99%
Ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot x\text{H}_2\text{O}$)	Riedel-de Haën	99,99%
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Riedel-de Haën	95-97%,
Cloruro de Potasio (KCl)	SIGMA	99%
Ácido Nítrico (HNO_3)	Riedel de Häen	39%
Metanol	Riedel de Häen	99,9%

Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua des-ionizada $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ (Purificador Millipore Milli-Q Water System).

III.6. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS.

III.6.1. Preparación de catalizadores

En todos los casos, las medidas de voltametría y cronoamperometría fueron realizadas a temperatura ambiente.

III.6,1,1. Método de preparación de catalizadores

La síntesis de los catalizadores se realizó mediante deposición de platino, rutenio y paladio metálicos sobre el soporte de carbón vítreo, mediante técnicas potencioestáticas de voltametría y cronoamperometría.

La voltametría cíclica se empleó para estudiar los procesos electroquímicos durante la deposición de los metales y obtener información cualitativa sobre el sistema electroquímico.

Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

- a. **Velocidad de barrido:** abarca un rango entre 0,1 a 0,01 Vs⁻¹.
- b. **Ventana de potencial:** estableciéndose desde -0,60 V hasta potenciales comprendidos entre 0,00 V y 1,20 V; o desde el potencial de equilibrio en sentido de oxidación o reducción.
- c. **Concentración de la sal precursora:** comprendida en un rango entre 0,1 mM y 1,0 mM.

Las medidas corriente- tiempo, se llevaron a cabo por aplicación de un pulso de potencial desde un potencial inicial en el cual no ocurría reacción faradaica hasta un potencial ubicado en la zona difusional del pico voltamétrico.

Antes de la electrodeposición de los metales, el electrodo de carbón vítreo fue pretratado en una solución del electrolito soporte haciendo barridos consecutivos entre 0,00 V y 1,60 V a una velocidad de 0,50 Vs⁻¹ para activar la superficie.

Adicionalmente, se mantuvo una atmósfera inerte burbujeando gas nitrógeno a través de la solución electrolítica durante 15 minutos antes de cada medida.

III.6,1,2. Electrodeposición de Platino, Rutenio y Paladio

El platino, rutenio y el paladio se depositaron potencioestáticamente; las condiciones óptimas de cada una fueron determinadas por estudios voltamétricos variando la concentración de la sal precursora, la velocidad de barrido y la ventana de potencial.

Una vez establecido el potencial de reducción de cada metal, se determinó por cronoamperometría, el comportamiento de la deposición de éstos, en la región de sub-potencial y sobre potencial.

Las sales empleadas para la deposición del platino, rutenio y el paladio fueron ácido hexacloroplatinico (H_2PtCl_6), tricloruro de rutenio (RuCl_3) y dicloruro de paladio (PdCl_2) respectivamente.

III.6,2. Respuesta electroquímica del electrocatalizador.

El comportamiento redox de los catalizadores sintetizados fue evaluado en el medio electrolítico ácido sulfúrico (0,1 M y 0,5 M). De igual manera la actividad de los catalizadores en la electrooxidación de metanol fue estudiada en este medio.

Adicionalmente, se realizó un estudio de la actividad catalítica en la oxidación de Metanol, para la aleación bimetálica Platino-Rutenio (Pt-Ru / CV) y la aleación trimetálica Platino-Rutenio-Paladio (Pt-Ru-Pd / CV) para dos composiciones.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.1. Estudio Voltamétrico de Platino en ácido sulfúrico 0,5M.

Se realizó este estudio para verificar que la celda y los electrodos funcionaban correctamente. La figura 12 muestra el voltagrama cíclico para un electrodo de platino policristalino en una solución de H_2SO_4 0,5 M. Allí se observan claramente tres regiones características, como lo son:

- a. **La región de Hidrógeno**, donde se observan dos picos de corriente de reducción debido a la formación de hidrógeno adsorbido (H_1 y H_2) y dos picos de oxidación o desorción de hidrógeno (H_3 y H_4).
- b. **La región de Oxígeno**, se observa un pico que corresponde a la formación de óxidos de platino (O_1) por la quimisorción de oxígeno y un pico de reducción de la capa de óxido (O_2) o desorción de oxígeno.
- c. **La región de la doble capa**, donde se observa un mínimo de corriente debido a la carga capacitiva. Esta zona comúnmente se denomina la doble capa eléctrica.

Estas curvas son bastante reproducibles y a su vez son totalmente consistentes con los encontrados en la literatura ^[32, 50, 51], de esta forma podemos corroborar que nuestro sistema funciona correctamente. En la figura 13 se muestra el mismo estudio pero variando la velocidad de barrido de potencial.

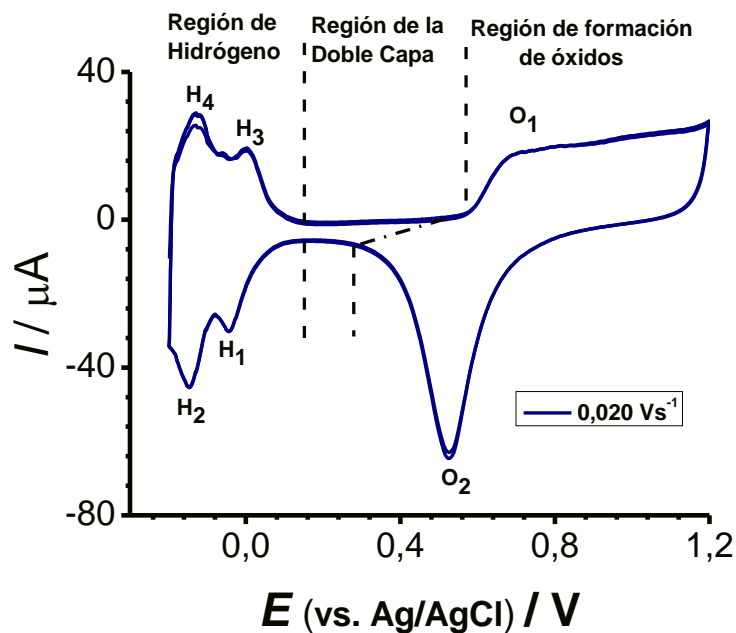


Figura 12.- Voltametría Cíclica de un electrodo de Platino Policristalino en H_2SO_4 0,5 M. Velocidad de barrido = $0,02 \text{ Vs}^{-1}$.

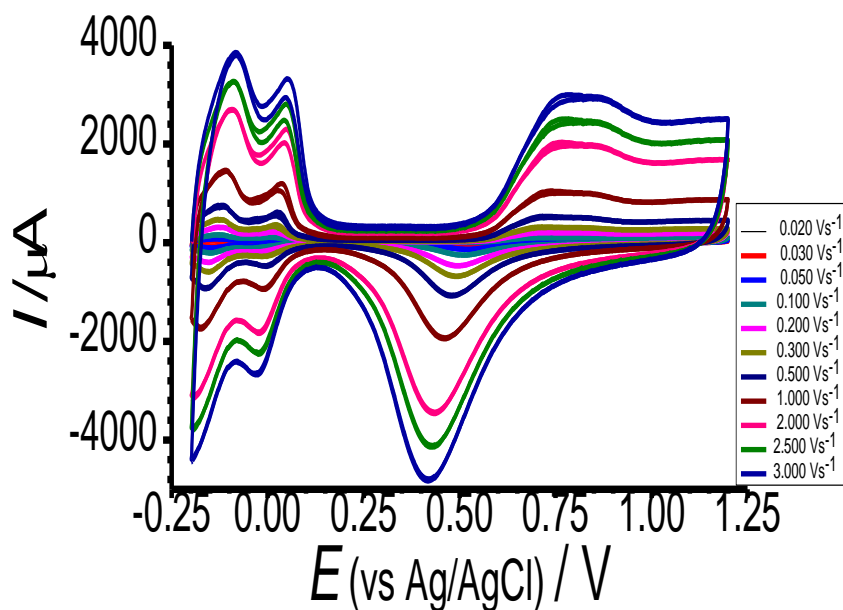


Figura 13.- Voltametría Cíclica de de un electrodo de Platino Policristalino en H_2SO_4 0,5 M a diferentes velocidades de barrido.

IV.2. Depósitos de Platino, Rutenio y Paladio.

La generación electroquímica de los depósitos de platino, rutenio y paladio sobre una superficie de carbón vítreo se estudió por dos métodos diferentes:

- Voltametría Cíclica
- Cronoamperometría

IV.2,1 Electrodeposición de Platino sobre carbón vítreo (Pt/CV):

a) Voltametría cíclica

Se utilizó como medio electrolítico una solución de H_2SO_4 0,1 M para la electrodeposición de platino metálico a partir de su sal (H_2PtCl_6 1,0 mM). La respuesta voltamétrica obtenida a diferentes velocidades de barridos se muestra en la figura 14; comparando estas respuestas se observa que la mejor definición de picos ocurre a $0,10 \text{ Vs}^{-1}$

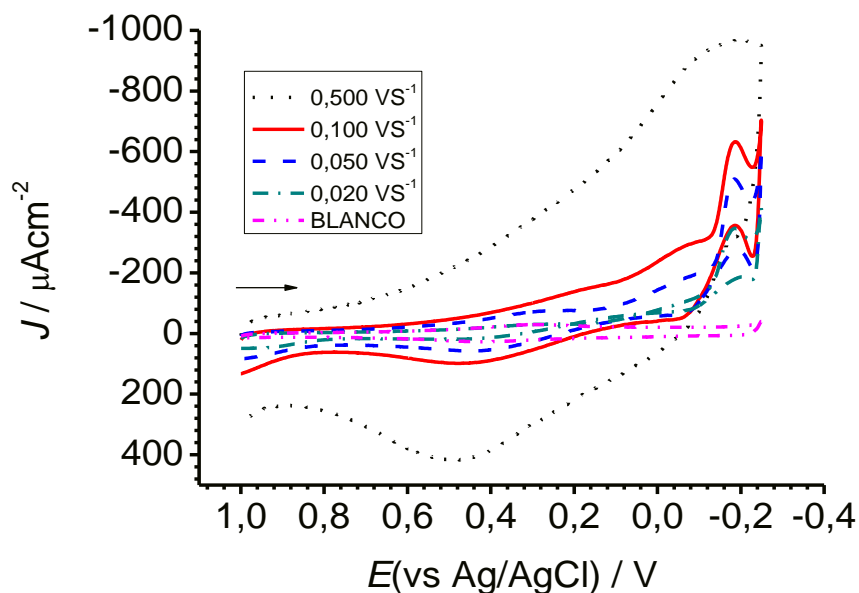


Figura 14.- Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM en H_2SO_4 0,1 M, a diferentes velocidades de barrido.

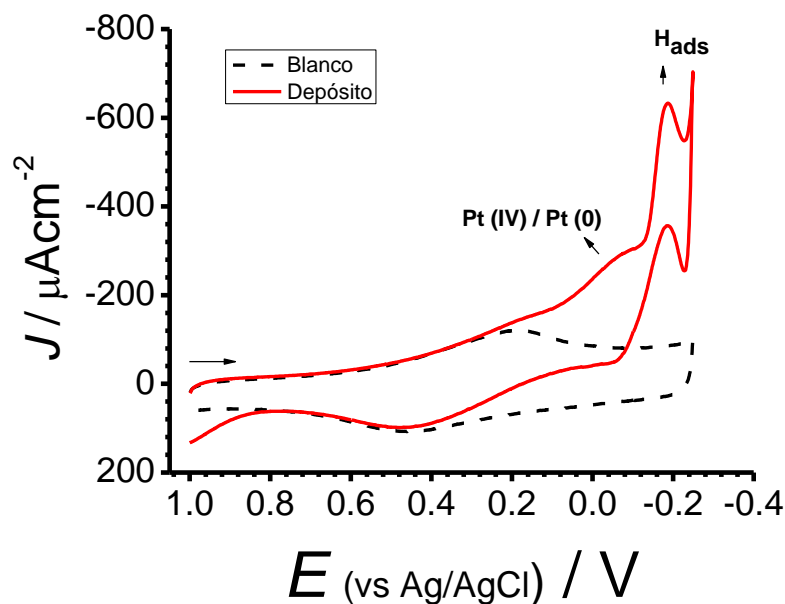
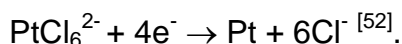


Figura 15.- Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM en H_2SO_4 0,1 M. $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$.

En la figura 15, se muestra la respuesta electroquímica para la deposición de platino sobre carbón vítreo; se observan dos ondas de reducción entre 0,20 V y -0,25 V, en este intervalo de potencial puede ocurrir la reacción:



La deposición se inicia cerca de 0,20 V, donde hay un aumento de corriente, y a medida que se va a valores de potencial más negativos, la reacción esta controlada totalmente por difusión en -0,05 V ^[53]. Se observa también un pico de reducción a -0,18 V el cual se atribuye a adsorción de hidrógeno sobre el platino ya depositado. Cabe destacar que a potenciales mayores de esta onda se sigue depositando platino metálico.

Al realizar dos ciclos consecutivos (figura 16), el pico atribuido a la deposición del platino, se desplaza a potenciales más positivos; lo que confirmaría que la superficie electródica inicial, fue modificada en el primer barrido.

Este desplazamiento se debe a que se está depositando platino sobre platino en la superficie del sustrato.

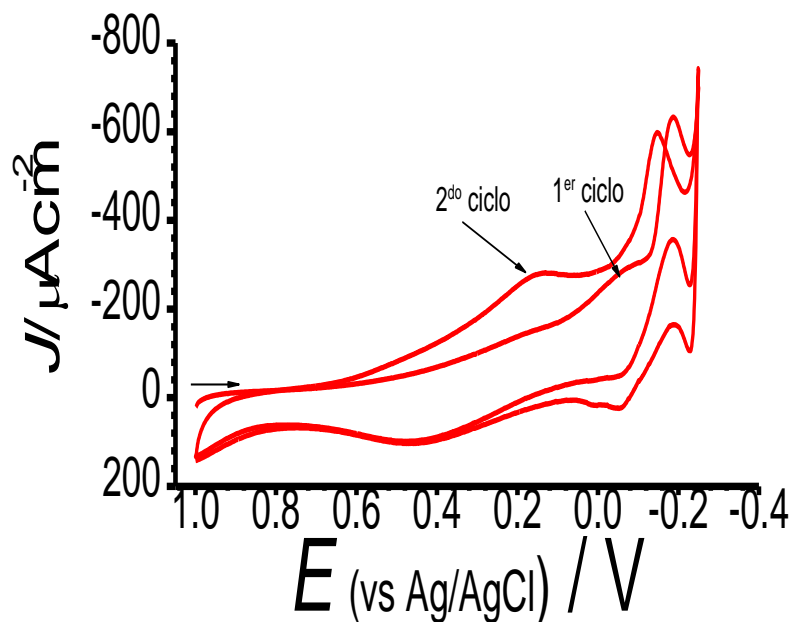


Figura 16.- *Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pt sobre CV en H_2SO_4 0,1 M. $v = 0,10 \text{ Vs}^{-1}$. 2 ciclos.*

En base a los resultados anteriores se evaluó la respuesta y estabilidad de estos electrodos (Pt / CV) por voltametría cíclica en H_2SO_4 0,5 M, aplicando ciclos consecutivos en ausencia de la sal precursora, y su comportamiento comparado con el electrodo de carbón vítreo sin modificar (figura 17); se observa la respuesta típica del platino policristalino (ver sección IV.1) lo cual confirma la deposición del platino sobre el sustrato y la estabilidad del mismo cuando se realizaron varios ciclos consecutivos.

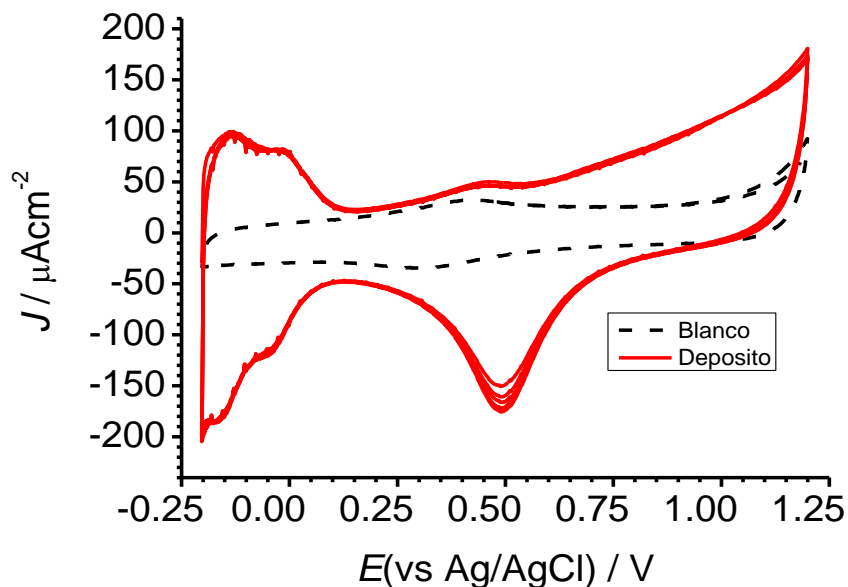


Figura 17.- Respuesta de Pt depositado sobre CV por Voltametría Cíclica en H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,50 \text{ Vs}^{-1}$. 10 ciclos.

b) Cronoamperometría

Se realizó la deposición de Platino, empleando diferentes pulsos de potencial para controlar tanto la formación de especies de platino con estado de oxidación cero como la estructura cristalina y la morfología de los granos.

Los transitorios experimentales para la deposición de Pt sobre carbón vítreo se muestran en la figura 18. Se partió del potencial de equilibrio ($E_i \sim 0,40 \text{ V}$) hasta potenciales entre $-0,07$ a $-0,20 \text{ V}$, la corriente máxima fue observada a $-0,20 \text{ V}$. A tiempos cortos ($< 0,20 \text{ s}$), se observa una caída de corriente la cual está regida por la ecuación de Cottrell; este comportamiento es indicativo de que estamos en presencia de control difusional planar ^[54].

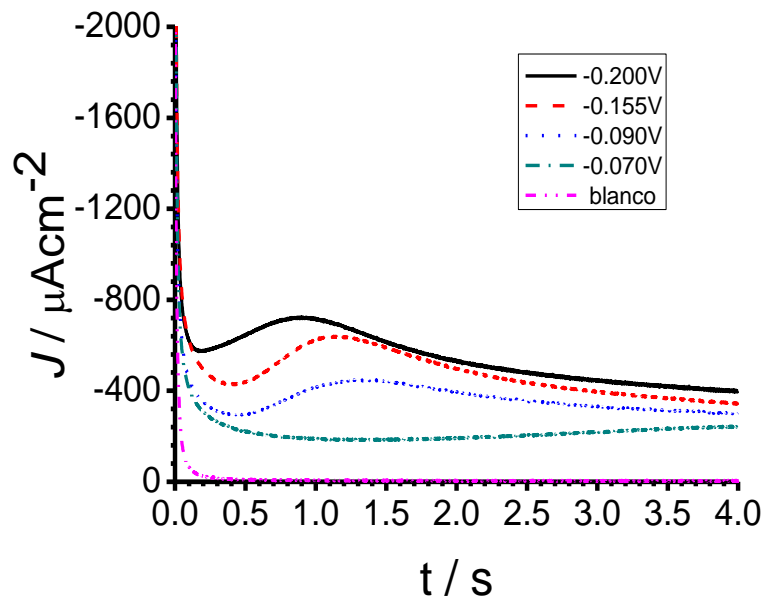


Figura 18.- Respuesta cronoamperométrica para la deposición de Pt a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM en H_2SO_4 0,1 M a diferentes potenciales durante 4 s.

Para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento en el potencial óptimo de deposición ($E_d = -0,20$ V) de nuestro sistema, se emplearon los criterios que distinguen ambos procesos y que se basan en la representación de los datos experimentales en gráficas adimensionales.

Se tiene que la dependencia de los transitorios de corriente para una nucleación progresiva e instantánea con un crecimiento bidimensional se expresa según los siguientes términos no dimensionales: ^[57]

$$i/i_m = \frac{t}{t_m} \exp \left\{ - \frac{[(t/t_m)^2 - 1]}{2} \right\} \quad \text{Para una nucleación instantánea} \quad (22)$$

e

$$i/i_m = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left\{ - \frac{2[(t/t_m)^3 - 1]}{3} \right\} \quad \text{Para una nucleación progresiva} \quad (23)$$

De igual manera Scharifker y colaboradores ^[56], proponen un modelo teórico para procesos de nucleación controlados por difusión con un crecimiento tridimensional, donde la densidad de corriente asociada al proceso puede describirse a través de las siguientes ecuaciones 24 y 25:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad \text{Para una nucleación instantánea} \quad (24)$$

e

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad \text{Para una nucleación progresiva} \quad (25)$$

Tomando como base este modelo teórico se estableció una comparación con nuestros resultados experimentales del sistema Pt / CV. Las curvas obtenidas (figura 19) permiten comparar los modelos de transitorios adimensionales para una nucleación tridimensional, observándose que nuestra curva experimental se ajusta a un mecanismo de nucleación y crecimiento progresivo; esto es razonable ya que la cinética del platino sobre carbón vítreo viene descrita por una interacción entre dos procesos de nucleación ^[57]:

- 1.- La deposición de partículas de platino ocurre, al principio, sobre la superficie del sustrato
- 2.- El proceso posterior de nucleación, ocurre sobre las partículas de platino previamente depositadas sobre el carbón vítreo.

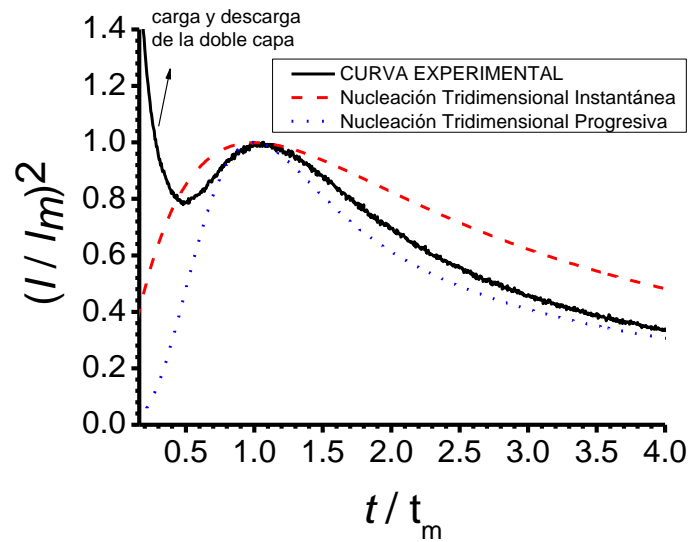


Figura 19.- Comparación de un transitorio experimental normalizado a través de las coordenadas de su máximo local respectivo (i_m y t_m), obtenido durante la electrodeposición de platino a $-0,20$ V y las curvas adimensionales para una nucleación 3D instantánea y progresiva teóricas.

La deposición de Pt fue realizada a diferentes tiempos a un pulso de potencial de $-0,20$ V (figura 20).

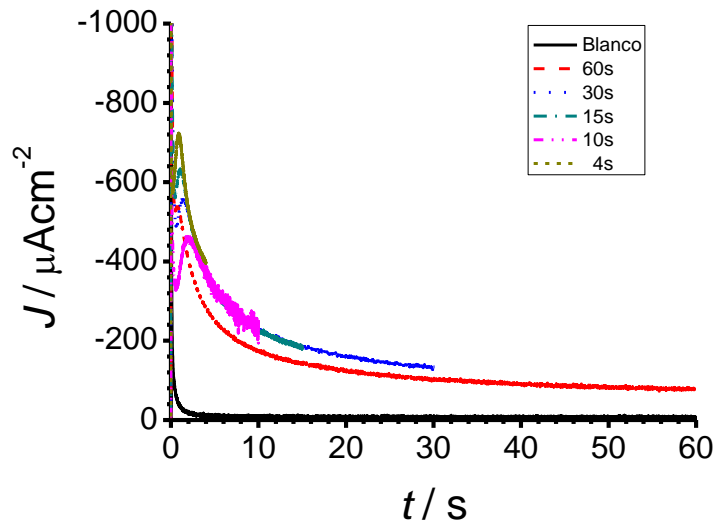


Figura 20.- Respuesta Cronoamperométrica para la deposición de Pt a partir de una solución de H_2PtCl_6 $1,0$ mM en H_2SO_4 $0,1$ M a diferentes tiempos.

Los electrodos modificados, a diferentes tiempos, se sumergieron en una solución de H_2SO_4 0,5 M (figura 21), observándose que, al aplicar pulsos de potenciales a tiempos más largos, la respuesta típica del platino policristalino muestra una mejor definición.

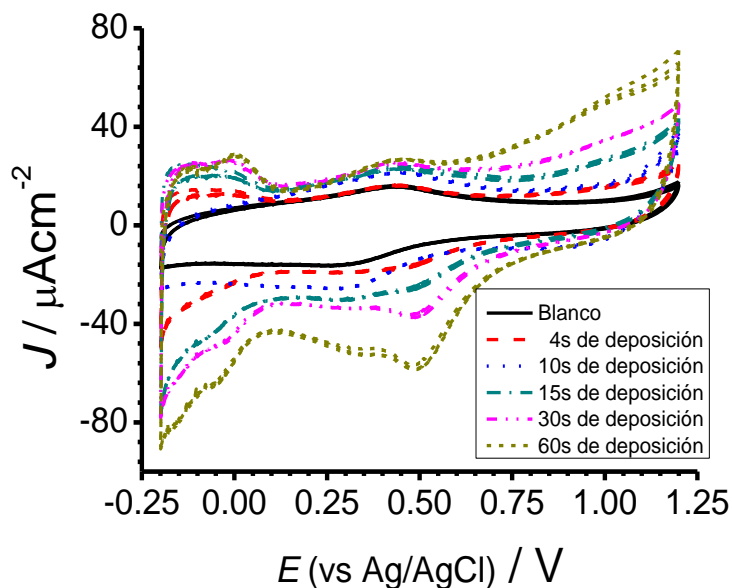


Figura 21.- Respuesta voltamétrica de Platino depositado sobre carbón vítreo (Pt/CV) en una solución de H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,2 a 1,2 V.

c) Morfología

La morfología y distribución de los depósitos de platino después 60 segundos de deposición se observa en las figuras 22, en la micrografía se observa una buena dispersión de partículas bastante uniforme y un tamaño de entre los 300 y 500nm.

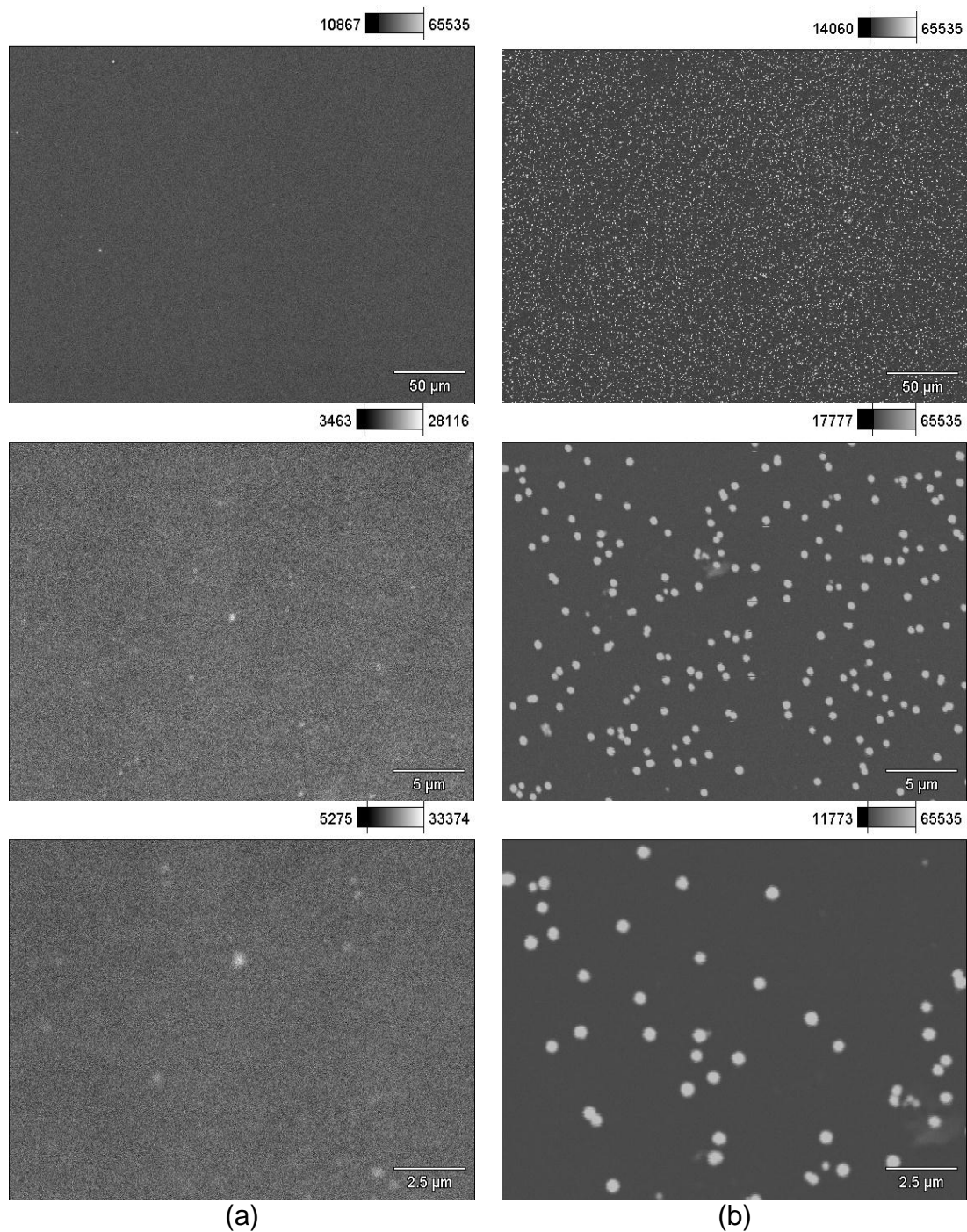


Figura 22.- Micrografías de la superficie de un electrodo de carbón vítreo a) sin modificar y b) modificado cronoamperométricamente con platino (1 mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i \sim 0,40$ V; $E_d = -0,20$ V; tiempo de deposición = 60 s. A diferentes magnificaciones.

Al realizar un EDX (figura 23) a las micrografías mostradas en la figura 22, se pudo confirmar que el electrodo ha sido modificado con platino y que éste está en muy pequeñas cantidades si se comparan las bandas de platino con aquellas de carbón, el cual es el principal elemento de nuestro sustrato.

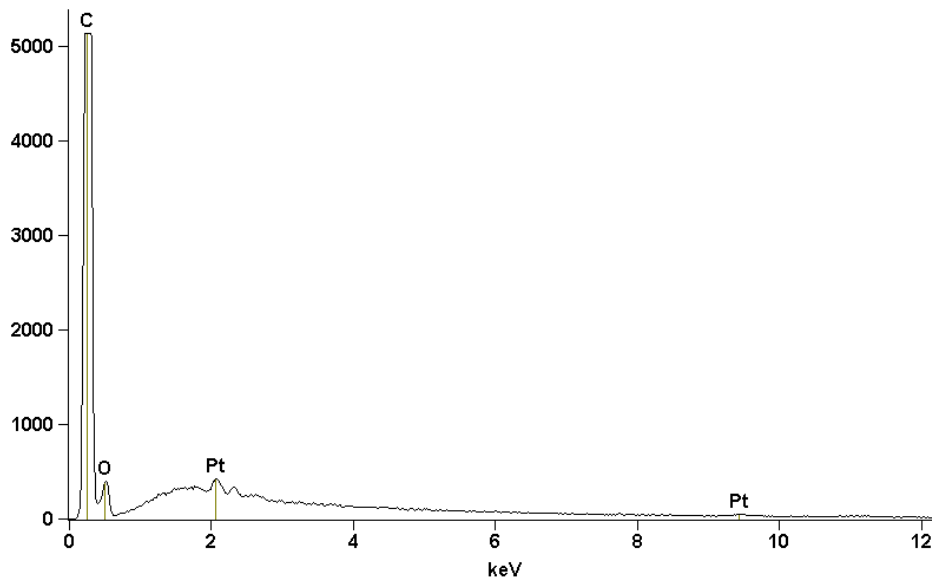


Figura 23. - EDX del electrodo de carbón vítreo modificado cronoamperométricamente con platino (1 mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i = 0,40$ V; $E_d = -0,20$ V; tiempo de deposición = 60 s.

IV.2.3. Electrodeposición de Rutenio sobre Carbón Vítreo (Ru/CV):

a) Voltametría cíclica

Se seleccionó una concentración 0,5 mM de la sal precursora (RuCl_3) dado que se busca obtener partículas dispersas de rutenio sin llegar a cubrir la superficie del electrodo. Esta sal fue disuelta en H_2SO_4 0,1 M y se barrió desde una ventana de potencial de 0,60 a -0,45 V a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ (figura 24).

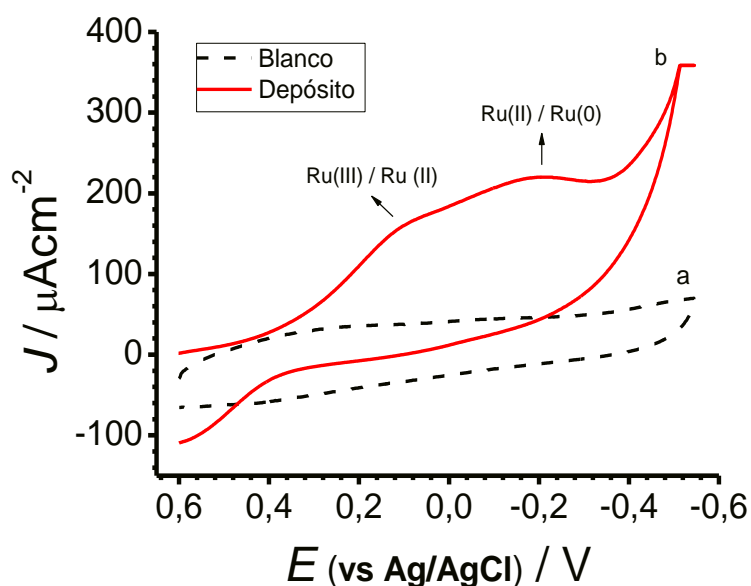


Figura 24.- Respuesta Voltamétrica para la deposición de Rutenio sobre carbón vítreo a partir de una solución de RuCl_3 0,5 mM usando como medio electrolítico H_2SO_4 0,1 M, a diferentes velocidades de barrido.

La figura 24a, corresponde al medio electrolítico en ausencia de la sal precursora. En presencia de la especie electroactiva (figura 24b), la respuesta electroquímica que se obtiene exhibe dos ondas de reducción, por lo que se seleccionaron los potenciales estándar y formales en solución acuosa de este metal para realizar las asignaciones sobre las posibles especies y/o reacciones generadas sobre el electrodo^[58].

La onda de reducción a 0,08 V puede ser atribuida a la reducción de Ru^{3+} a Ru^{2+} mediante la reacción:



y una segunda onda a -0,20 V esta atribuida a la posterior reducción de Ru^{2+} a Ru^0 , mediante la reacción:



b) Cronoamperometría.

Luego de realizar los estudios por voltimetría cíclica y conocer el potencial de deposición de rutenio metálico, se procedió a la electrodeposición aplicando un pulso de potencial de -0,20 V (figura 25). Este fue el mismo pulso de potencial que se usó para depositar el platino.

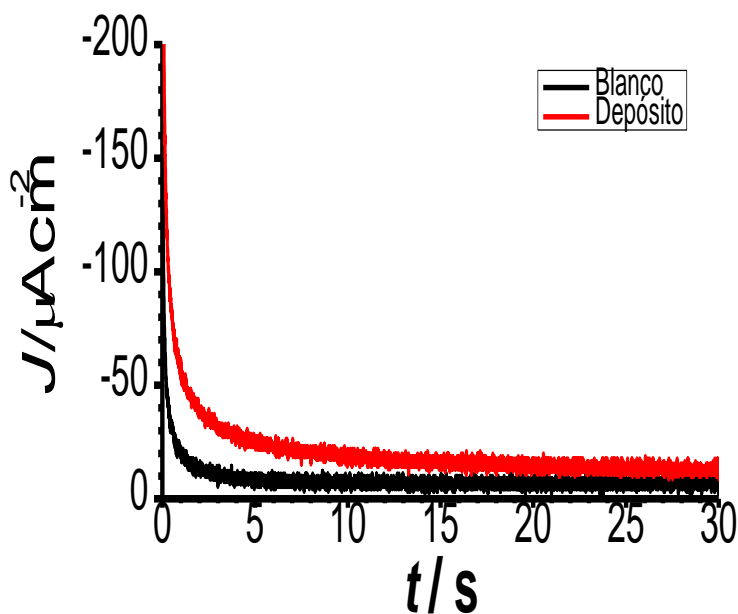


Figura 25.- Cronoamperograma de la deposición de rutenio en H_2SO_4 0,1 M.
 $E_i = 0,40$ V; $E_d = -0,20$ V durante 30seg.

IV.2.3. Electrodeposición de paladio sobre carbón vítreo (Pd / CV):

a) Voltametría cíclica

La deposición de paladio ha sido ampliamente estudiada [34, 46, 59-62], suministrando información sobre los tipos de mecanismos y medios de reacción asociados con la electrocatálisis de este metal.

La figura 26, muestra la voltametría cíclica obtenida a partir de una solución de PdCl₂ 0,1 mM disueltos en H₂SO₄ 0,1 M.

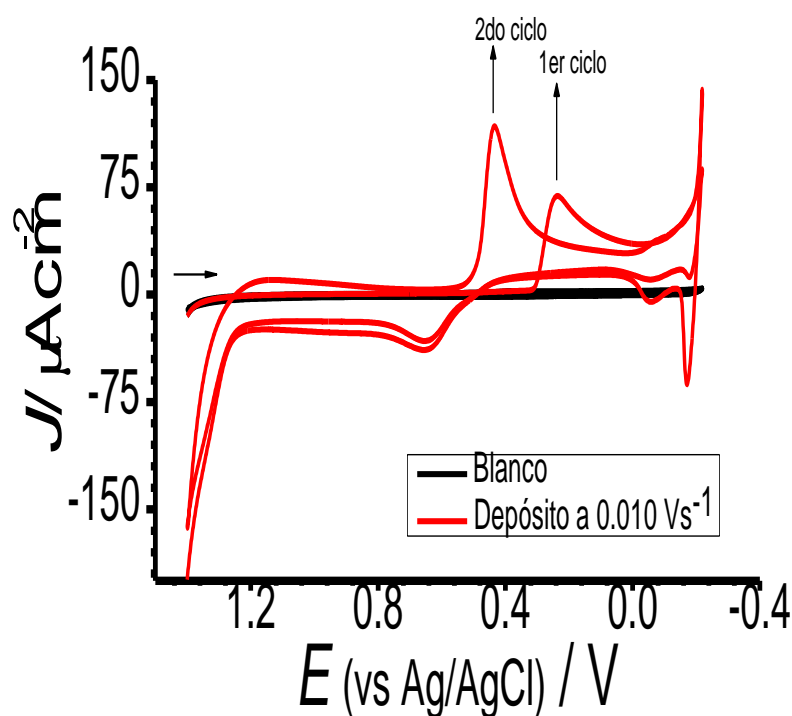


Figura 26.- Respuesta Voltamétrica para la deposición de Pd sobre CV a partir de una solución de PdCl₂ 0,1 mM en H₂SO₄ 0,1 M, a una velocidad de barrido de 0,010 Vs⁻¹.

El entrecruzamiento típico que caracteriza a los procesos de nucleación se observa a potenciales entre 0,28 V y 0,50 V. Adicionalmente, se observa la aparición de una onda catódica aproximadamente a 0,19 V atribuida a la deposición de paladio metálico sobre la superficie del sustrato; además, en el

barrido inverso, el pico anódico a 0,65 V corresponde a la formación de óxidos de paladio lo que implica la oxidación disolutiva de éste.

Las ondas que aparecen en la región de potenciales negativos están relacionadas al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno.

El proceso electroquímico que ocurre en la superficie del electrodo modificado por depósitos de paladio es relativamente complejo debido a los diferentes estados de oxidación de este metal y la variedad de óxidos que estos involucran: PdO, PdOH, Pd(OH)₂, PdO₂ y PdO₃ [46], cuya cantidad va depender del tiempo de polarización y de los potenciales aplicados.

b) Cronoamperometría

Cabe resaltar, que la onda de reducción atribuida a la deposición de paladio en la voltametría cíclica (figura 26) se observa a potenciales cercanos a 0,190 V. Para propósitos de nuestra investigación, el paladio se electrodepositó aplicando un pulso de potencial de -0.20 V y la respuesta cronoamperométrica que se obtuvo se muestra en la figura 27.

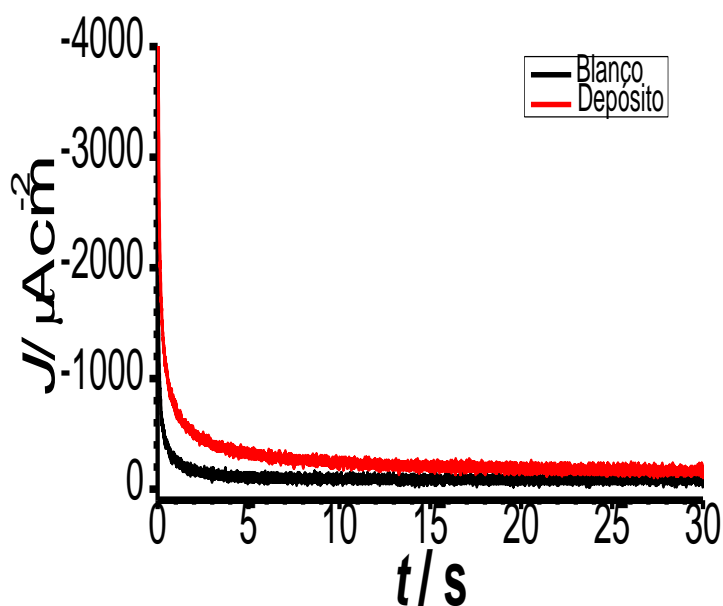


Figura 27.- Cronoamperograma de la deposición de paladio en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = -0,20 V durante 30 seg.

Tomando en consideración que $Q = \int I_* \delta t$ se tiene que, la densidad de carga involucrada en el cronoamperograma de la figura 27, es de $487 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$; si comparamos este valor con el reportado en la literatura ($452 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$) para una monocapa de paladio depositada ^[63,64], tenemos que se estaría adsorbiendo 1,08 monocapas de paladio sobre la superficie del sustrato.

Las ecuaciones que describen los procesos de nucleación y crecimiento involucran respuestas electroquímicas a tiempos cortos^[63]. En nuestro caso, a medida que transcurre el tiempo, el proceso de crecimiento de los núcleos se aleja de las condiciones iniciales, apareciendo entre los núcleos interacciones que entorpecen el curso de sus respectivos crecimientos. La competencia para incorporar los átomos que se depositan y la inclusión de centros potenciales de nucleación por los núcleos ya formados conduce a una disminución en la velocidad de nucleación. A tiempos muy largos, el modelo no explica el comportamiento experimental.

Estudios realizados previamente demuestran que el crecimiento del paladio procede a través de una deposición de capa por capa ^[63] (crecimiento bidimensional), en donde la formación de núcleos es independiente del tiempo (nucleación instantánea), comportamiento observado en diferentes sustratos tales como oro y pasta de carbón ^[56, 65].

Una vez modificado el electrodo, se procede a chequear su estabilidad electroquímica en ácido sulfúrico 0,5M.

La respuesta electroquímica de este electrodo (Pd / CV) se obtiene al aplicar ciclos consecutivos en presencia de la sal precursora. Esa respuesta es comparada con aquella obtenida para el electrodo de carbón vítreo sin modificar, tal como se muestra en la figura 28.

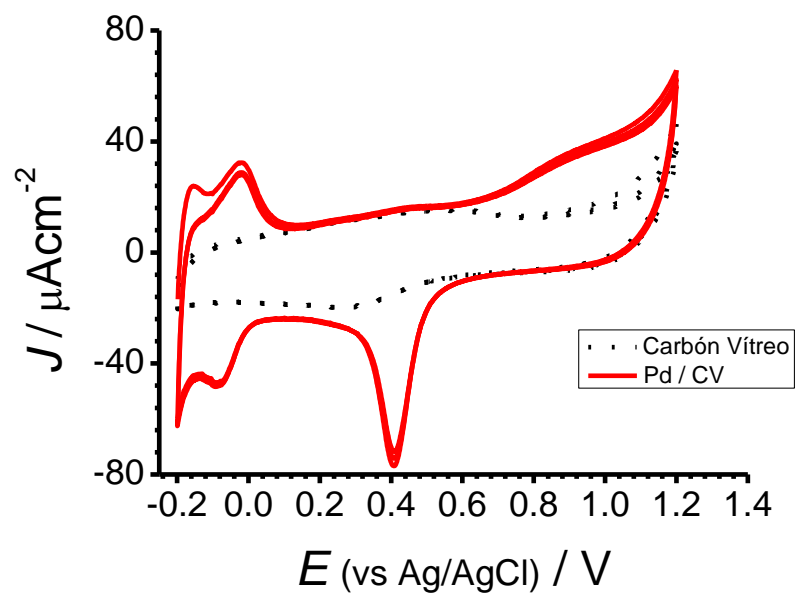


Figura 28.- Respuesta voltamétrica de Paladio depositado sobre carbón vítreo (Pd / CV) en H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20V hasta 1,20 V.

En ella se observa que el patrón cambia cuando estamos en presencia del electrodo Pd / CV lo que nos indica que las partículas de paladio están depositadas sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

IV.2.4. Electrodeposición de Pt-Ru sobre carbón vítreo (Ru/Pt/CV):

Los catalizadores de platino- rutenio (Pt-Ru / CV) se depositaron potenciostáticamente aplicando un pulso de potencial de -0,20 V durante 60 segundos a partir de una concentración 1,0 mM de H_2PtCl_6 y 0,5 mM RuCl_3 disueltos en una solución 0,1 M de ácido sulfúrico (figura 29).

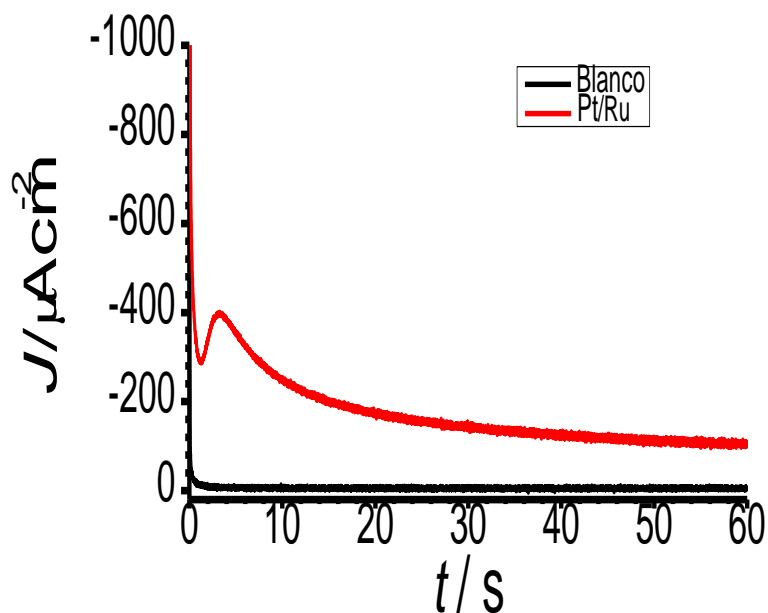


Figura 29.- *Cronoamperograma de la deposición de Platino y Rutenio en H_2SO_4 0,1 M. $E_i = 0,40$ V; $E_d = -0,20$ V durante 60 seg.*

Se ha reportado que uno de los mejores electrocatalizadores para la oxidación de metanol es la mezcla Pt-Ru (10:1) ^[66, 67].

Una vez terminada la electrodeposición, los electrodos se lavaron con abundante agua destilada, y fueron sometidos a voltametrías cíclicas en ácido sulfúrico 0,1 M entre -0,19 V y 1,20 V a una velocidad de barrido de $0,05 \text{ Vs}^{-1}$ obteniéndose la respuesta mostrada en la grafica 30.

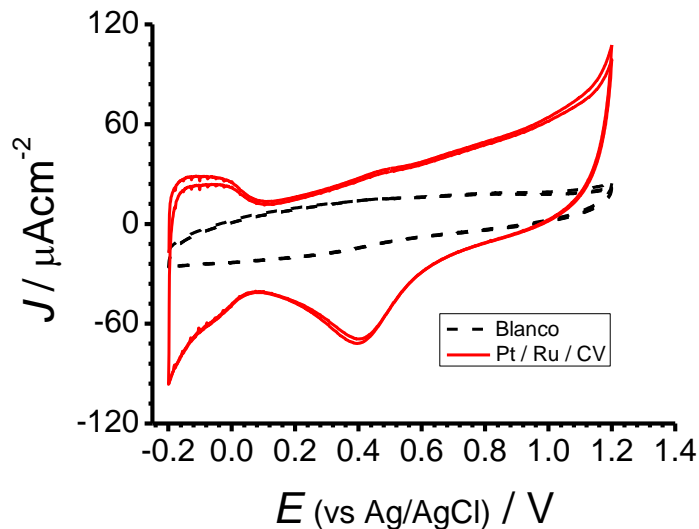


Figura 30.- Respuesta voltamétrica de Platino (1 mM) y Rutenio (0,5 mM) depositado sobre carbón vítreo en H_2SO_4 0,5 M. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 hasta 1,20 V. 2 ciclos.

La figura 31 muestra la micrografía, a diferentes magnificaciones, de la superficie del electrodo modificada a partir de una solución de H_2PtCl_6 1,0 mM y $RuCl_3$ 0,5 mM, donde se observa una gran dispersión de partículas sobre el sustrato y un tamaño aproximado entre 300 y 500 nm.

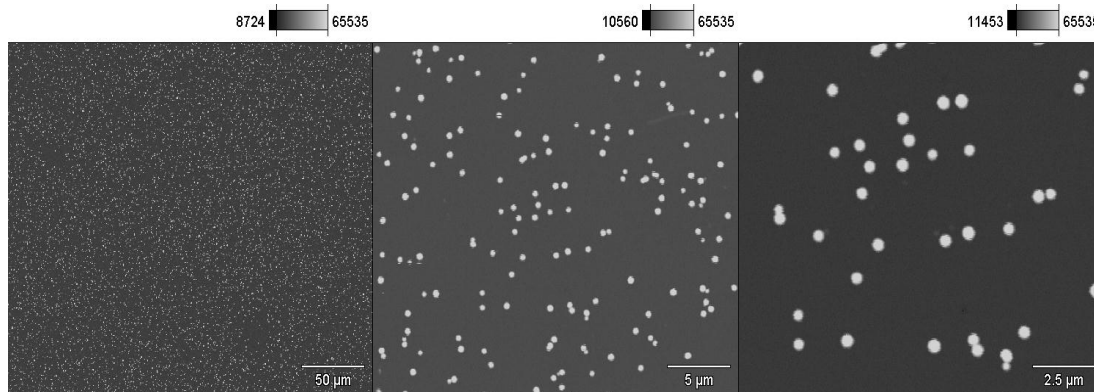


Figura 31.- Micrografías a diferentes magnificaciones de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con platino (1 mM) y rutenio (0,5 mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i \sim 0,04 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$; tiempo de deposición = 60 s.

IV.2.5. Electrodeposición de Pd-Ru-Pt sobre carbón vítreo (Pd/Ru/Pt/CV):

Los catalizadores trimetálicos Pd / Ru / Pt / CV se sintetizaron de la siguiente manera:

- Se realizaron co-depósitos de los tres metales aplicando un pulso de potencial de amplitud $-0,20$ V durante 60 segundos.
- Se dejó constante la composición de platino ($1,0$ mM) y rutenio ($0,5$ mM) y se varió la composición de paladio ($0,1$ y $0,5$ mM).

ELECTRODO 1

Preparado a partir de $0,1$ mM PdCl_2 ; $0,5$ mM RuCl_3 y $1,0$ mM H_2PtCl_6 .

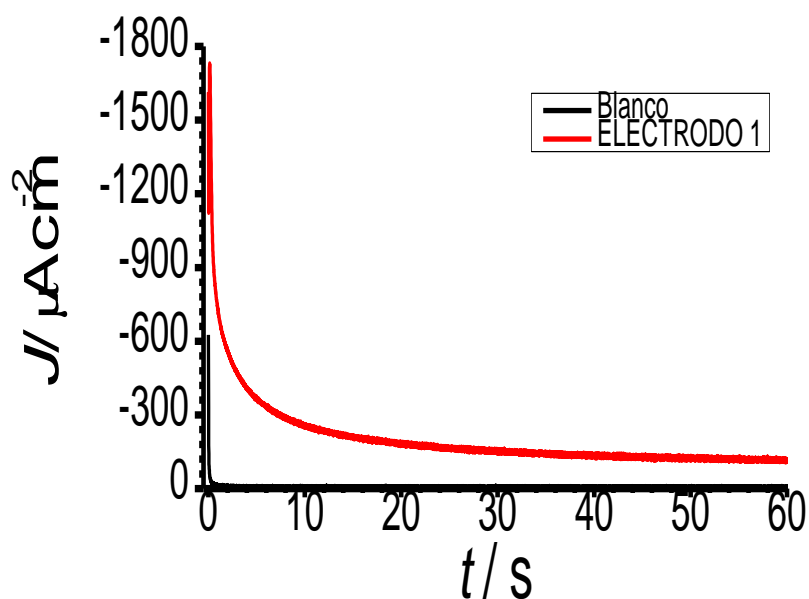


Figura 32.- Cronoamperograma de la deposición de platino (1mM), rutenio ($0,5\text{mM}$) y paladio ($0,1\text{mM}$) en H_2SO_4 $0,1$ M. $E_i = 0,40$ V; $E_d = -0,20$ V durante 60seg.

La respuesta electroquímica de este catalizador en H_2SO_4 $0,5$ M se muestra en la figura 33:

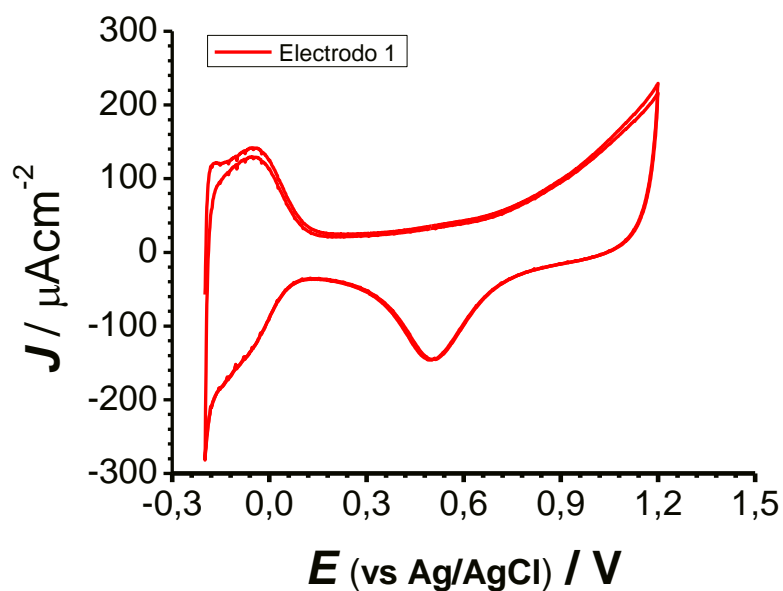


Figura 33.- Respuesta voltamétrica de Platino (1mM), Rutenio (0,5mM) y Paladio (0,1mM) depositado sobre CV en H_2SO_4 0,5. $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 V hasta 1,20 V.

En la figura 34 se puede observar en la imagen a $50\mu\text{M}$ que el depósito formado sobre la superficie del sustrato es masivo. Cuando se le realizó un acercamiento a este electrodo se observaron cúmulos de partículas.

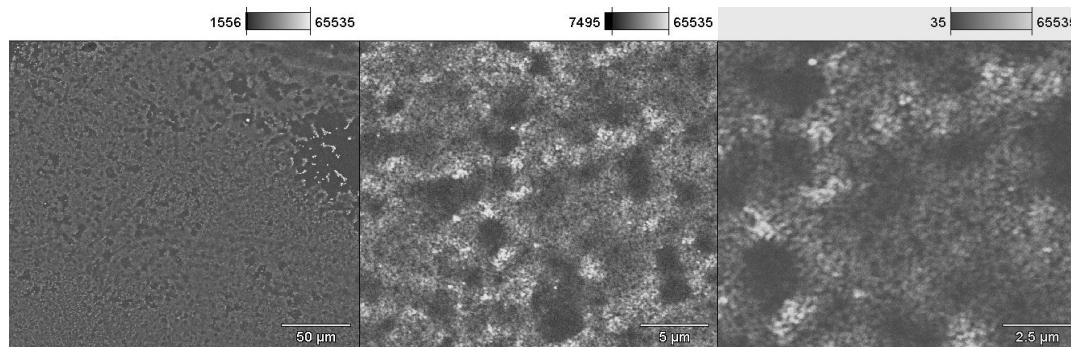


Figura 34.- Micrografías a diferentes magnificaciones de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con platino (1mM), rutenio (0,5mM) y paladio (0,1mM) en H_2SO_4 0,1 M. $E_i \sim 0,40 \text{ V}$; $E_d = -0,20 \text{ V}$; tiempo de deposición = 60 s.

ELECTRODO 2

Se realizó la codeposición de Pt / Ru / Pd sobre la superficie de carbón vítreo, preparado a partir de 0,5 mM PdCl₂; 0,5 mM RuCl₃ y 1,0 mM H₂PtCl₆ en una solución de ácido sulfúrico 0,1M a E_d = -0,20 V (figura 35)

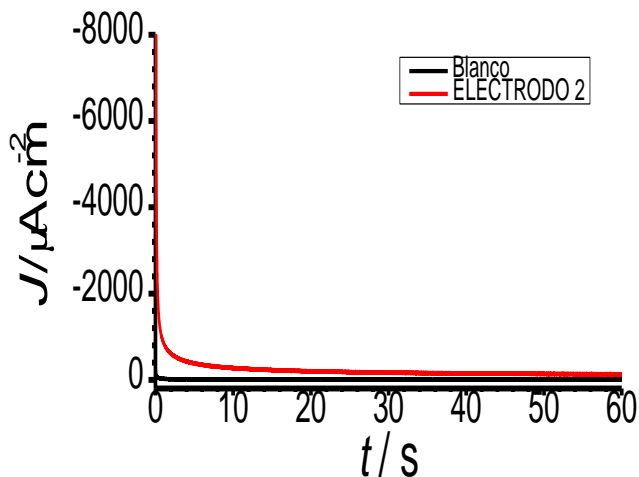


Figura 35.- Cronoamperograma de la deposición de platino (1,0 mM), rutenio (0,5 mM) y paladio (0,5 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = -0,20 V durante 60seg.

El depósito fue caracterizado por microscopía electrónica (figura 36) y EDX (figuras 37 y 38). La micrografía muestra la formación de agregados (clusters).

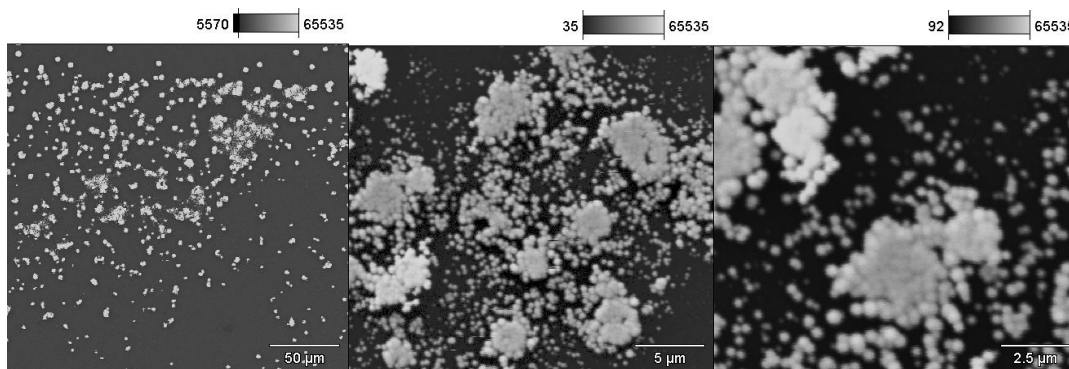


Figura 36.- Micrografías de la superficie de un electrodo modificado cronoamperométricamente con platino (1 mM), rutenio (0,5 mM) y paladio (0,5 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i ~ 0,40 V; E_d = - 0,20 V; tiempo de deposición = 60 s.

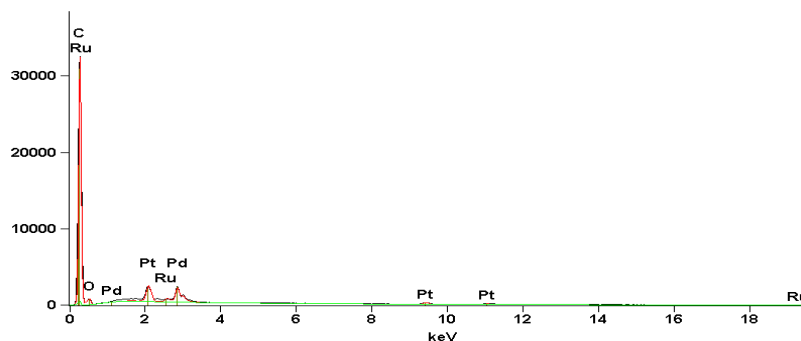


Figura 37.- EDX del electrodo de CV modificado cronoamperométricamente con platino (1mM), rutenio (0,5mM) y paladio (0,5mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = - 0,20 V; t = 60 s.

Tabla 3. Distribución de los elementos presentes en la superficie electrónica

Elemento	% de conc. en peso	% de error en peso	% de conc. atómico	% de error atómico
C	83,40	+/-0,23	98,13	+/-0,27
O	0,38	+/-0,12	0,34	+/-0,10
Ru	0,58	+/-0,05	0,08	+/-0,01
Pd	5,28	+/-0,12	0,70	+/-0,02
Pt	10,36	+/-0,67	0,75	+/-0,05

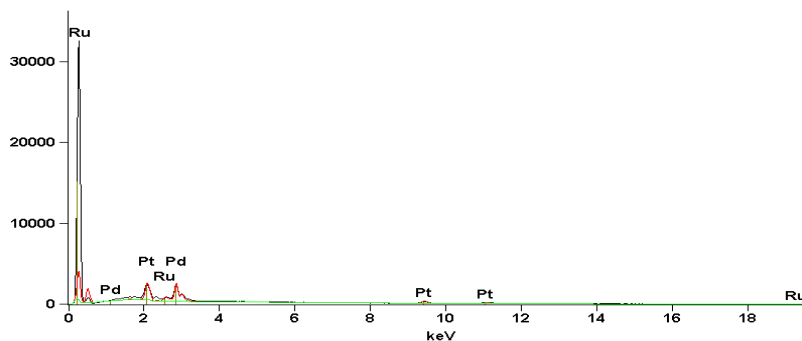


Figura 38.- EDX del electrodo de CV modificado cronoamperométricamente con platino (1 mM), rutenio (0,5 mM) y paladio (0,5 mM) en H₂SO₄ 0,1 M. E_i = 0,40 V; E_d = - 0,20 V; t = 60 s.

Tabla 4. Distribución de los elementos presentes en la superficie electrónica

Elemento	% de conc. en peso	% de error en peso	% de Conc. atómica	% de error atomica
Ru	5,06	+/-0,43	6,89	+/-0,59
Pd	44,37	+/-1,05	57,42	+/-1,36
Pt	50,57	+/-3,29	35,69	+/-2,32

Al realizar EDX a la superficie modificada confirmamos que sobre el electrodo están presentes los tres elementos en las proporciones que muestran las tablas de distribución porcentual (tabla 3 y 4).

La respuesta electroquímica de este electrodo en H_2SO_4 0,5M se muestra en la figura 39:

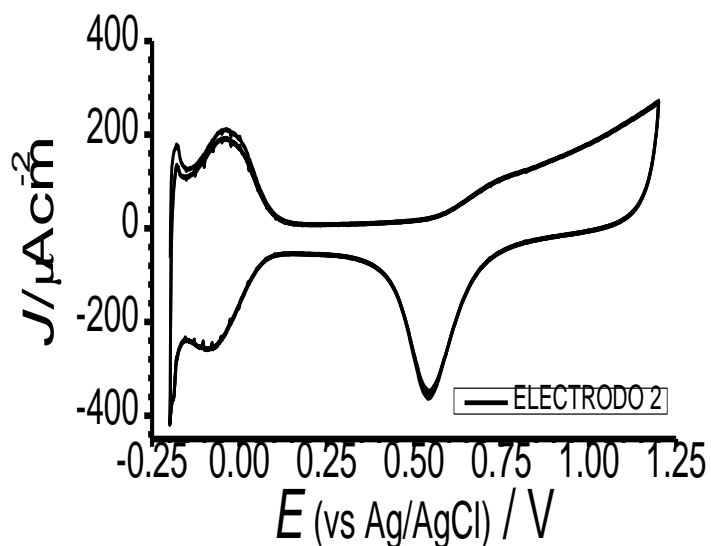


Figura 39.- Respuesta voltamétrica de Platino (1 mM), Rutenio (0,5 mM) y Paladio (0,5 mM) depositado sobre carbón vítreo en una solución de H_2SO_4 0,5 M a una velocidad de barrido de $0,05\text{ vs}^{-1}$. Ventana de potencial desde -0,20 a 1,20 V.

IV.3. Evaluación de los ElectrodoS Sintetizados, en la Oxidación de Metanol.

La actividad electrocatalítica de los electrodos modificados fue probada para la oxidación de metanol y el estudio se llevó a cabo empleando voltametría cíclica. Se barrió en sentido anódico desde un potencial de -0,19 V a 1,20 V vs Ag/AgCl_{KCl sat}, en una solución de metanol 0,5 M en H₂SO₄ 0,5 M.

Los electrodos de trabajo a evaluar fueron los depósitos monometálicos (Pt / CV, Ru / CV, Pd / CV), bimetalico (Pt / Ru / CV) y trimetalicos (Pt / Ru / Pd / CV) electrodepositados a un potencial de -0,20 V durante 60 s, bajo las condiciones mostradas en la tabla 5:

Tabla 5. Condiciones de trabajo para la síntesis de los electrodos.

Concentración Electrodo	H ₂ PtCl ₆ (mM)	RuCl ₃ (mM)	PdCl ₂ (mM)
Pt / CV	1,0	-	-
Ru / CV	-	0,5	-
Pd / CV	-	-	0,5
Pt/ Ru/ CV	1,0	0,5	-
ELECTRODO 1	1,0	0,5	0,1
ELECTRODO 2	1,0	0,5	0,5

IV.3.1. Efecto del Material Soporte en la Oxidación de Metanol.

Anteriormente se ha mencionado sobre el pretratamiento que se le hace al electrodo de carbón vítreo antes de cada deposición. Algunas investigaciones han concluido que existe un posible efecto sinérgico cuando se utilizan soportes de carbón ^[68] y principalmente carbón vítreo ^[69, 70] en la deposición de metales, observando un mayor efecto catalítico en la oxidación de meta-

nol por una interacción entre el sustrato y el metal debido a la formación de grupos ácidos generados previamente por oxidación.

En la figura 40, se observa la respuesta electroquímica de un electrodo de carbón vítreo pulido a espejo y previamente activado por oxidación. Esta activación se realizó para verificar si ocurre algún efecto catalítico en la oxidación de metanol y se demuestra que el sustrato efectivamente no presenta actividad catalítica alguna, de manera que, el efecto que se pudiese observar en estudios posteriores, serán atribuibles a la interacción entre el metal y el sustrato y no al sustrato solo.

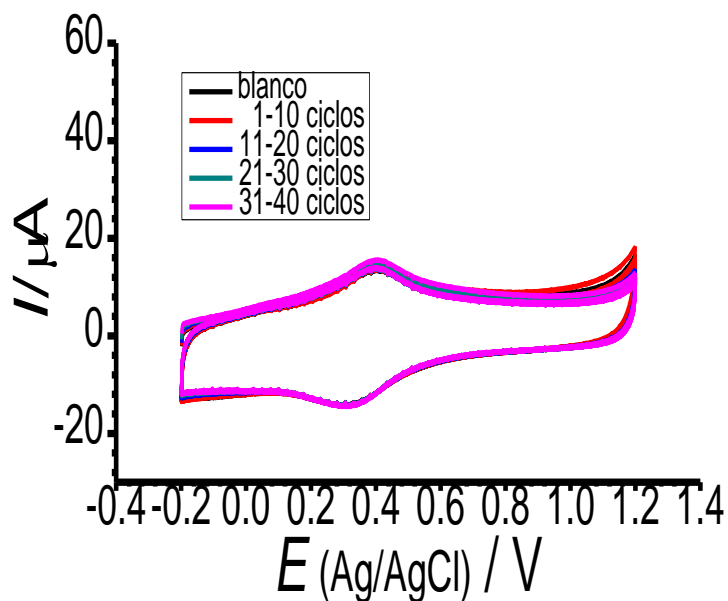


Figura 40.- Efecto de la actividad catalítica del electrodo de CV en oxidación de metanol.

IV.3.2. Oxidación de Metanol en Pt / CV

En la figura 41 se muestra la respuesta electroquímica para la oxidación de metanol sobre Pt / CV:

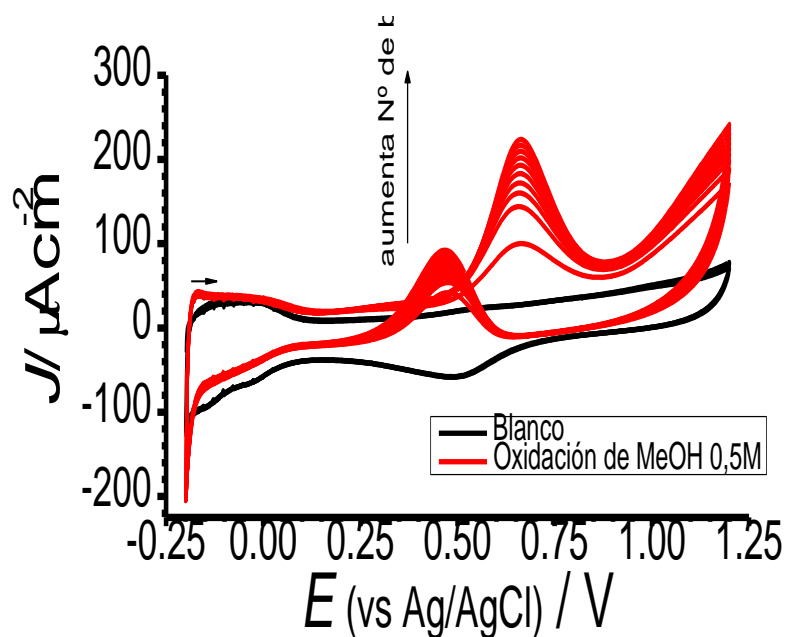
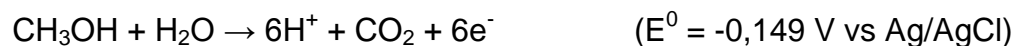
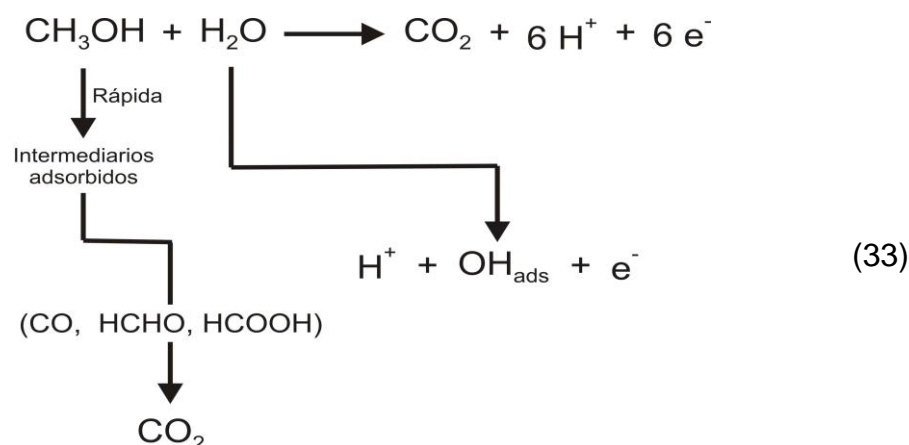


Figura 41.- *Respuesta electroquímica del electrodo modificado Pt / CV en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5 M. $v = 0,05$ Vs⁻¹. 10 ciclos.*

Es conocido de la literatura ^[2] que la oxidación electroquímica del metanol produce el dióxido de carbono:



Sin embargo, comparado con la oxidación de hidrógeno esta reacción es de varios órdenes de magnitud más lenta, el proceso total de oxidación estaría dado por varias reacciones paralelas, las cuales pueden ser formuladas de la siguiente manera:



Cualquiera de estas vías va requerir de un catalizador capaz de:

- a. disociar el enlace C-H y
- b. facilitar la reacción de los residuos resultantes con especies oxigenadas para formar CO_2 (o HCOOH).

El electrodo de platino (Pt) puro esta reportado como el mejor catalizador para romper el enlace C-H y la oxidación completa tiene dos procesos que ocurren en dos regiones separadas de potencial:

El primer proceso que ocurre involucra la adsorción del metanol, lo cual requiere de varios sitios activos vecinos en la superficie. Debido a que el metanol no es capaz de desplazar los átomos de hidrógeno (H) adsorbidos, la adsorción puede solo iniciarse a potenciales donde los sitios de Pt estén libres de H, es decir cerca de 0,00 V vs Ag/AgCl en el caso que se utilice un electrodo de Pt policristalino.

El segundo proceso, involucra la disociación del agua, la cual es la donante de oxígeno de la reacción. En el electrodo de Pt puro la fuerte interacción del agua con la superficie del catalizador solo es posible a potenciales por encima de (0,20 – 0,25) V vs Ag/AgCl. Por esta razón solo se llega a observar picos de oxidación de metanol a CO_2 a partir de valores mayores de 0,50 V., tal como se observa en la figura 41.

También hay que destacar el aumento de corriente en la medida que aumentan los ciclos. Sabemos que el platino sufre envenenamiento en sus sitios activos por adsorción de CO, entonces es posible que exista algún efecto sinérgico haciendo que haya un mayor efecto catalítico en la oxidación de metanol por una interacción entre el sustrato y el metal ^[68, 69, 70] haciendo que el electrodo no se envenene.

IV.3.3. Oxidación de Metanol en Ru / CV

En la figura 42 se muestra la respuesta electroquímica para la oxidación de metanol sobre Ru / CV:

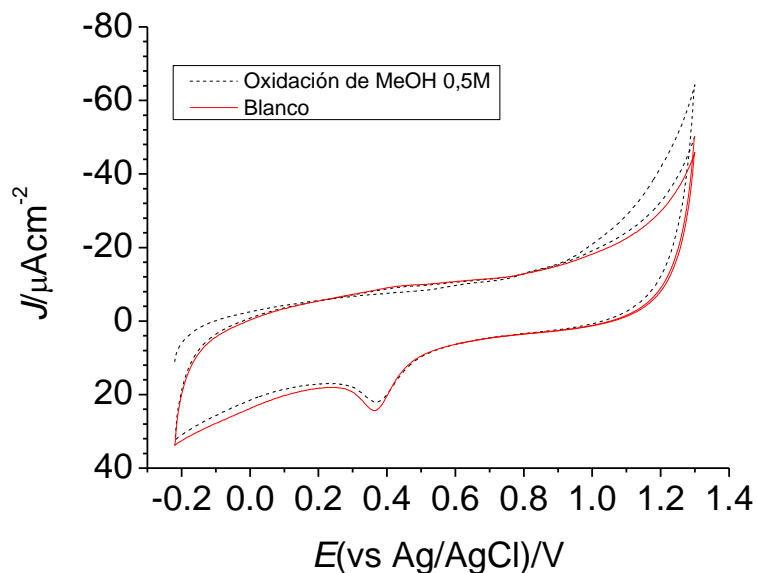


Figura 42.- *Respuesta electroquímica del electrodo modificado Ru / CV en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5 M. $v = 0,050$ Vs⁻¹*

Tal como se ha demostrado en otros trabajos ^[5, 38, 71, 72], este metal no es capaz de adsorber ningún tipo de molécula orgánica. Sin embargo, hay que considerar el papel importante que juega el rutenio en la mayoría de los catalizadores que se emplean para electrooxidar moléculas orgánicas, ya que este permite que la oxidación comience a potenciales mas bajos dado su

comportamiento oxofílico y su tendencia a formar óxidos, por lo que permite suplir los átomos de oxígeno necesarios para la electrooxidación, permitiendo que el rutenio puro sea capaz de oxidar CO [66, 73].

IV.3.4. Oxidación de Metanol en Pd/CV

Al igual que en el caso anterior el electrodo Pd / CV no muestra ninguna actividad catalítica para la oxidación de metanol en medio ácido (figura 43):

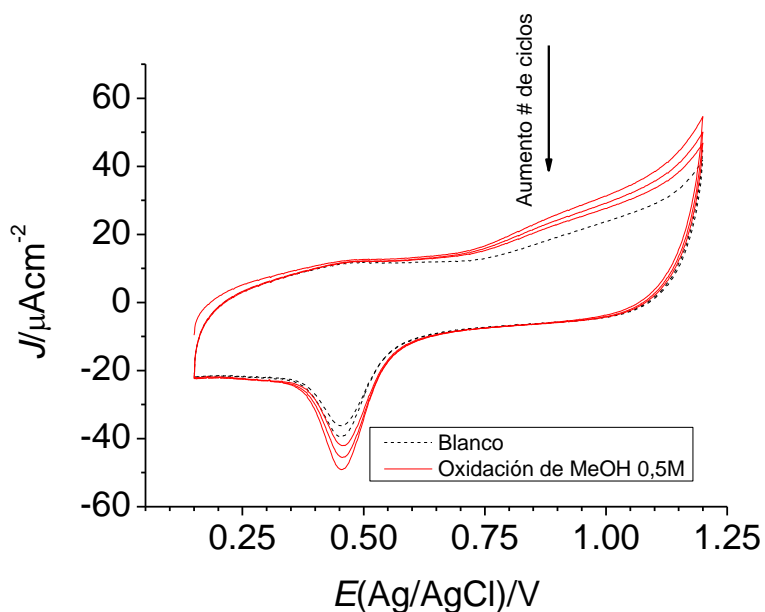


Figura 43.- Respuesta electroquímica del electrodo modificado Pd / CV en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5 M. $v = 0,050 \text{ Vs}^{-1}$.

Aunque el paladio tiene propiedades muy similares al platino, el comportamiento electroquímico es diferente. Sin embargo, se ha encontrado una mayor electroactividad para aleaciones Pd / Pt que incluso son más activos que para el caso en el que se utiliza platino puro [74].

IV.3.5. Oxidación de Metanol en Pt-Ru/CV

En la figura 44 se muestra la respuesta electroquímica para la oxidación de metanol sobre Pt / Ru / CV:

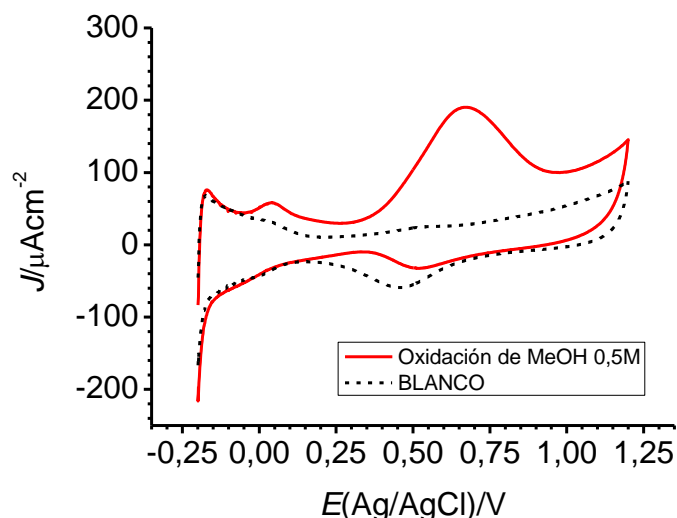
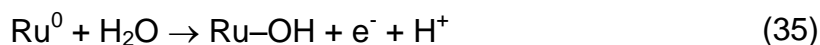
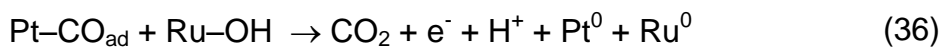


Figura 44.- *Respuesta electroquímica del electrodo modificado Ru/Pt/CV en H_2SO_4 0,5M + Metanol 0,5 M. Velocidad de barrido = 0,050 Vs⁻¹.*

Al igual que para el electrodo Pt / CV se observa la onda de oxidación de metanol a potenciales mayores de 0,50 V. Cabe destacar que hay un aumento en las densidades de corriente al comparar este electrodo con el de Pt/ CV. Para explicar este aumento en la actividad catalítica existen dos teorías ampliamente aceptadas del por qué el electrocatalizador Pt – Ru mejora la oxidación de metanol, el mecanismo bifuncional y el modelo ligando ^[75]. El mecanismo bifuncional sostiene que el principal efecto de la adición de rutenio es activar las moléculas de agua sobre su superficie para producir Ru–OH:



El CO superficial del platino migra a lo largo de la superficie del ánodo para reaccionar con Ru–OH, siguiendo un mecanismo Langmuir – Hinselwood [2].



Es conocido que el rutenio forma hidróxidos superficiales a más bajos potenciales que el platino siendo la reacción 36 el paso esencial para la oxidación electroquímica del metanol a los potenciales de las celdas de combustible [76]. El modelo ligando afirma que el principal rol del rutenio es modificar la estructura electrónica de la superficie de platino, por interacción con la banda de conducción del platino, esta modificación se presume que induce un debilitamiento del enlace Pt-CO, lo que produce que se requiera menos energía para oxidar el CO adsorbido.

También se observa en la figura 44 un pico aproximadamente en 0,05 V el cual puede ser atribuido a adsorción de metanol sobre la superficie del electrodo.

IV.3.6. Oxidación de Metanol en Pt-Ru-Pd / CV

En cuanto a las concentraciones de los distintos metales se estudiaron dos relaciones de los electrodos trimetalicos los cuales exhibieron respuestas voltamétricas en H₂SO₄ similares a las obtenidas para el electrodo Pt / CV. En las figuras 45 y 46, se muestra el voltagrama cíclico para la oxidación de metanol 0,5 M en una solución de ácido sulfúrico 0,5 M. Para cada uno de los electrodos preparados, se observan dos picos que corresponden a la oxidación de metanol, estos aparecen a 0,42 y 0,65 V vs Ag/AgCl. En ellas también se observa que las corrientes se incrementan a medida que se incrementa el número de ciclos.

Sobre el electrodo que contiene una mayor cantidad de paladio, los picos están mejor definidos, las corrientes de oxidación son mayores y los potenciales de pico de oxidación aparecen a valores menores positivos. Los resultados son mejores sobre este electrodo.

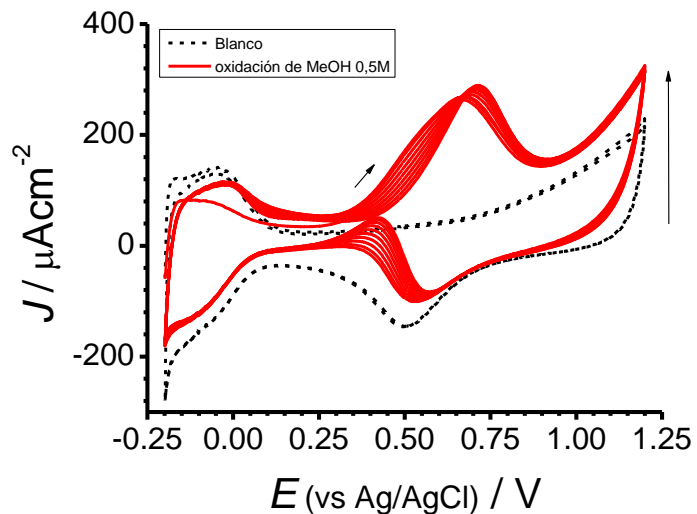


Figura 45.- Respuesta electroquímica del Electrodo 1 en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5 M. Velocidad de barrido = $0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

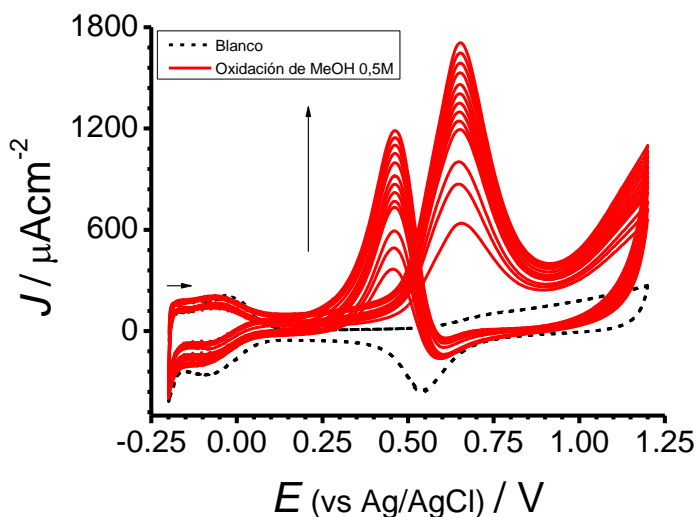


Figura 46.- Respuesta electroquímica del Electrodo 2 en H_2SO_4 0,5 M + Metanol 0,5M. Velocidad de barrido = $0,05 \text{ Vs}^{-1}$.

La figura 47 muestra un estudio comparativo de los electrodos de Pt / CV, Pt/Ru/CV y los dos electrodos trimetálicos, para realizar este estudio se tomó en cuenta solo el primer ciclo. Se observa de una manera más clara que los electrodos modificados con los tres metales exhiben una mayor densidad de

corriente al igual que un ligero desplazamiento a potenciales menos positivos para el pico que sale en sentido de oxidación y un desplazamiento más considerable para el pico de oxidación de metanol en sentido inverso.

Es importante resaltar también, que sobre el electrodo trimetálico 2, se aprecia la oxidación de metanol a partir de los 0,25 V, valor considerablemente menor, comparado con los otros electrodos utilizados.

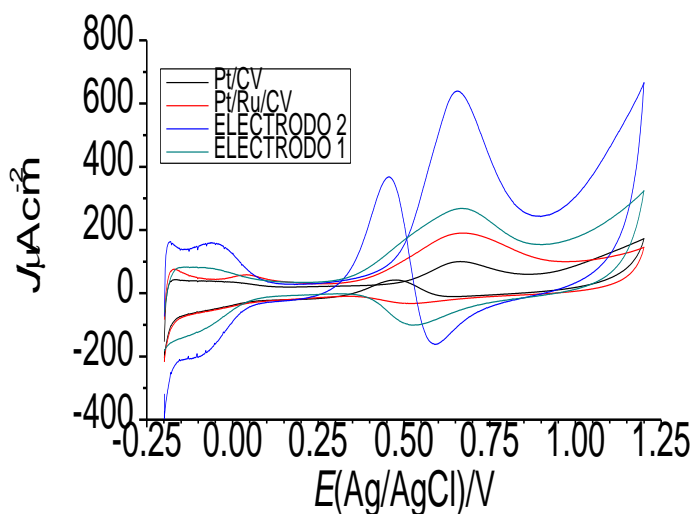


Figura 47.- Estudio comparativo de los electrodos preparados para la oxidación de 0,5 M de Metanol + H₂SO₄ 0,5 M. 1^{er} ciclo.

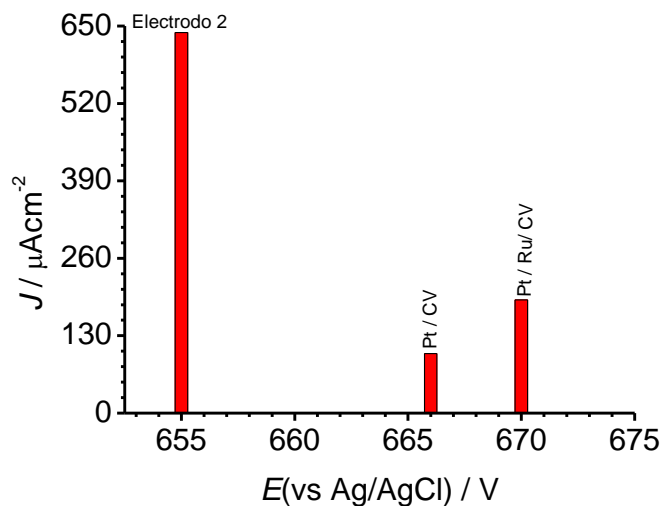


Figura 48.- Comparación de el efecto catalítico de los diferentes electrocatalizadores para la oxidación de metanol 0,5 M

V. CONCLUSIONES

- 1.- Con el uso de la técnica voltamétrica, se seleccionó un potencial de $-0,20$ V vs. Ag / AgCl, para la preparación de electrodos de carbón vítreo modificados con depósitos metálicos, di-metálicos y tri-metálicos de Pt, Ru y Pd.
- 2.- Se logró la modificación de un electrodo de carbón vítreo por vía potenciostática, aplicando un potencial de $-0,20$ V durante 60 s; el cual resultó ser el tiempo óptimo. Con los electrodos multimetálicos, se hicieron codepósitos en las condiciones antes mencionadas.
- 3.- La superficie de los electrocatalizadores fue caracteriza haciendo uso de microscopía de barrido electrónico y análisis de dispersión de rayos X (EDX). Determinándose que para el electrodo trimetalico modificado a partir de de soluciones: 0,5 mM de PdCl₂, 0,5 mM de RuCl₃, 1,0 mM de H₂PtCl₆ resultó con la composición Pt₅₀Ru₅Pd₄₅/ CV.
- 4.- Este último electrodo resultó mejor catalizador, de los electrodos estudiados, en el proceso de oxidación del metanol. Las corrientes de oxidación triplican las otras, los potenciales de pico se reducen en 15 mV y la zona de oxidación del alcohol se inicia más temprano, alrededor de los 0,25 V.

VI. SUGERENCIAS

- 1.- Como la respuesta voltamétrica del electrocatalizador Pt₅₀Ru₅Pd₄₅/CV obtenida para la oxidación de metanol, es similar a las respuestas obtenidas de los electrodos ya conocidos de Pt / CV y Pt / Ru / CV; se recomienda analizar los productos de la reacción de oxidación, a fin de determinar si existen diferencias en los compuestos que se obtienen de este electrodo.
- 2.- Introducir técnicas espectroelectroquímicas acopladas (por ejemplo, FTIR) para hacer un seguimiento in situ de la evolución de la reacción para poder sugerir, junto con el análisis de productos, posibles rutas mecanísticas.
- 3.- Se recomienda, para mejorar los resultados obtenidos, codepositar inicialmente platino y rutenio, a las condiciones optimizadas en este trabajo, e incorporar, posteriormente, el paladio a diferentes concentraciones, con el fin de obtener una mejor dispersión de los depósitos y también comparar la relación de estos electrodos trimetálicos con el fin de hacer estudios comparativos de la influencia de paladio en estos electrodos.
- 4.- Hacer un estudio por XPS y rayos X, para saber si son aleaciones y precisar la composición de las mismas.
- 5.- Hacer una evaluación de envejecimiento del electrocatalizador, a fin de determinar su vida útil.
- 6.- Se sugiere evaluar la oxidación de otras moléculas orgánicas de bajo peso molecular usando el nuevo electrocatalizador.

VII. REFERENCIAS.

- [1] B. Hoyos, C. Sánchez, J. González. **“Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electro-desorción de H₂”**, *Dyna*, Año 71, Nro. 141. Pag. 29-34. Medellín. Marzo 2004.
- [2] T. Iwasita, **“Electrocatalysis of Methanol Oxidation”**. *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3663-3674
- [3] T. Iwasita, **3rdLAMNET Workshop: The Electrocatalysis of Ethanol Oxidation**, Brazil, 2002.
- [4] T.D. Jarvi, E.M. Stuve, **“Electrocatalysis”** (Edited for J. Lopkowski and P.N. Ross), Chapter. 3, Wiley- VCH, New York, 1998, p. 75
- [5] B. Hoyos., **“El Mecanismo de Electro-oxidación de metanol y etanol”**, *Dyna*, Año 69, Nro. 137. Pag. 10-22. Medellín. Noviembre 2002.
- [6] C. Lamy, B. Beden, J. Léger, **XII Congreso Iberoamericano de Electroquímica: Electrocatalysis at modified electron conducting polymer electrodes**, Venezuela, 1996.
- [7] T. Iwasita, B. Rasch, E. Cattneo, W. Viellich, **“A SNIFTIRS study of ethanol oxidation on platinum”**, *Electrochim. Acta*, **34**(1989), 1073.
- [8] Nicolás Alonso-Vante (ed.), **“Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ia”**. Primera edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, Pag. 18-19, Mayo de 2003.
- [9] A. Arvía, M.C. Giordano, **“Introducción a la Electrocatálisis”**, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C, 1983.
- [10] A. J. Arvía, R. C. Salvarezza and J. M. Vara, **“Dynamics of roughness and surface reactions at solid electrodes”**, *Electrochimica Acta*, **37** (1992), 2155-2167.
- [11] R. Hernández, J. Márquez, O. P. Márquez, M. Choy Martínez, C. Ovalles, J. García, B. Scharifker. **“Carbón dioxide electrochemical reduction on Glassy Carbón”**. *J. Electrochem. Soc.*, 146(1999) 11.

- [12] L. R. Faulkner, **“Structure and Dynamics in Modified Electrodes”**. *Electrochimica Acta*, 34(1989), 1699.
- [13] K.I. Popov, N.V. Krstajic, M.I. Cekerevac, **“The Mechanism of Formation of Coarse and Disperse Electrodeposits”** in *“Moderns Aspects of Electrochemistry”* 30(1996).
- [14] W. Kutner, J. Wang, M. L’her, R. Buck, **“Analytical Aspects of Chemically Modified Electrodes: Classification, Critical Evaluation and Recommendations”** *Pure & Appl. Chem.*, 70 (1998), 1301.
- [15] C. Lubes, L.M. Araujo, G. Jorge. **“Procesos de Aplicación Técnica. Electrodeposición de Metales. Parte I”**. Cuadernos de Electroquímica. Sociedad Venezolana de Química, Vol23, Num.3, julio-Septiembre, 2000.
- [16] C. Lubes, L.M. Araujo, G. Jorge. **“Procesos de Aplicación Técnica. Electrodeposición de Metales. Parte II”**. Cuadernos de Electroquímica. Sociedad Venezolana de Química, Vol23, Num.4, Octubre-Diciembre, 2000.
- [17] Bockris and A. Damjanovic, **“The Mechanism of Electrodeposition of metals”** in *“Moderns Aspects of Electrochemistry”* 3(1964).
- [18] Nicolás Alonso-Vante (ed.), **“Electroquímica y electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones Vol. Ia”**. Edición virtual y en papel, e-libro.net, Buenos Aires, Capitulo 2, Pag. 91, Mayo de 2003.
- [19] R. Le Penven, W. Levason, D. Pletcher, **“Studies of platinum electroplating baths Part I: The chemistry of a platinum tetrammine bath”**, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 415.
- [20] A.J. Gregory, W. Levason, D. Pletcher, **“Studies of platinum electroplating baths: Part II. Deposition of platinum from a solution of $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ in aqueous acid”**, *J. Electroanal. Chem.* 348 (1993), 211.
- [21] W.J. Basirun, D. Pletcher, A. Saraby-Reintjes; **“Studies of platinum electroplating baths Part IV: Deposits on copper from Q bath”**, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996), 873.

- [22] Southampton Electrochemistry Group, **“Instrumental Methods in Electrochemistry”**, Ellis Horeood, New York, 1990.
- [23] M. Paunovic and M. Schlesinger, **“Fundamentals of Electrochemical Deposition”** John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [24] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorentz, **“Electrocrystallization: Nucleation and growth phenomena”**, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2559.
- [25] J.M. Costa, **“Fundamentos de Electroquímica”**, Alambra España, 1981.
- [26] Michel E. Hyde, R. G. Compton, *J. Electroanal Chem*, **“A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth”**, 549 (2003) 1-12.
- [27] J.Yu, H. Cao, Y. Chen, L. Kang, H. Yang, **“A new approach to the estimation of electrocrystallization parameters”**, *J. Electroanal. Chem.*, 474 (1999), 69.
- [28] A. Crown, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3(2001), 3290.
- [29] D. Landolt, **“Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of the Twentieth Century”**, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002), S9.
- [30] V. Colle, M. Giz, G. Tremiliosi-Folho, **“Spontaneous deposition of Ru on Pt (100): morphological and electrochemical studies. Preliminary results of ethanol oxidation at Pt(100)/Ru”**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (4), 601 (2003).
- [31] A. Bard, L. Faulkner, **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, 2nd ed., John Wiley & Sons, USA, 2001.
- [32] R. M. Hernández. **“Reducción de CO₂ sobre Electrodo de Carbón Vítreo”**. Tesis de Grado. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes. Mérida, (Venezuela). Pag. 84 (1994).
- [33] R. M. Hernández. **“Estudio de Reducción de CO₂ sobre electrodos Modificados de Carbón Vítreo Modificado con Zn, Ni y/o Pd”**. Pasantía Posdoctoral. Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Universidad de los Andes. Mérida, (Venezuela). (1999).

- [34] F.A. Cotton y G. Wilkison, "**Química Inorgánica Avanzada**", Editorial Limusa, México, 1981.
- [35] T. Iwasita, H. Hoster, H. Baumgärtner, W. Vielstich, *Langmuir*, 16, 522 (2000).
- [36] H. Zhang, Y. Wang, E. Rosim, C. Cabrera, *Electrochim. And Solid-State Letters*, 2 (9), 437(1999).
- [37] V. Schmidt, R. Ianniello, "**Electrochemical Reactivity of Ethanol on Porous Pt and PtRu: Oxidation/Reduction Reactions in 1M HClO₄**", E. Pastor, S. González, *J. Phys. Chem.*, 100(1996), 17901.
- [38] T. Ioroi, K. Yasuda, Z. Siroma, N. Fujiwara, Y. Miyazaki, "**Enhanced CO-Tolerance of Carbon-Supported Platinum and Molybdenum Oxide Anode Catalyst** ", *J. Electrochem. Soc.*, 150 (9), A1225 (2003).
- [39] A. Marquez, G. Botte, *The Electrochemical Society, Inc., 206th Meeting*, Abs. 567, 2004.
- [40] R. Ortiz, A. Cuesta, O.P. Márquez, J. Márquez, Méndez J.A., Gutiérrez C., "**Origin of the infrared reflectance increase produced by the adsorption of CO on particulate metals deposited on moderately reflecting substrates**", *J. Electroanal. Chem.* 465(1999), 234
- [41] N. Fujiwara, K. Friedrich, U. Stimming, "**Ethanol oxidation on PtRu electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry**", *J. Electroanal. Chem.*, 472 1999), 120.
- [42] R.S. Jayashree, J.s. Spendelow, J. Yeom, C. Rastori, M.A. Shannoh, P.J.A. Kenis, "**Characterization And Application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyts structures for direct formic acid micro fuel cells**" *Electrochimica Acta*, 50(2005)4674-4682.
- [43] O.Yépez, B.R. Scharifker, "**Oxidation of CO on hydrogen-loaded palladium**", *J. Appl. Electrochem.* 29(1999), 1185.
- [44] X. Cai, K. Kalcher, J. Lintschinger, C. Neuhold, J. Tykarski, B. Ogorvc, "**Electrocatalytic amperometric detection of hydroxylamine with**

- a palladium-modified carbon paste electrode", *Electroanalysis* 7(1995), 556.
- [45] I.G. Casella, "Electrocatalytic oxidation of oxalic acid on palladium-based modified glassy carbon electrode in acidic medium", *Electrochim. Acta*, 44(1999), 3353.
- [46] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, "Cyclic Voltammetry" *J. Chemical Education*, 60(1983), 702-706.
- [47] D. Skoog y J. Leary. "Análisis Instrumental", 4^{ta} edición, Mc Graw-Hill, Interamericana de España, (1994).
- [48] D. Pletcher, "A first course in electrode processes", Electrochemical consultancy, Hanst, England, (1991).
- [49] H. Bube, H. Jennett: "Surface and thin films analysis", WILEY-VCH, federal Republic of Germany, 2002; pp 194-208.
- [50] P.N. Ross, Jr., "Structure Sensitivity in the Electrocatalytic Properties of Pt" *J. Electrochem. Soc.*, 126(1979) 67-77.
- [51] J. Doña; J. Herrera; J. Peña, "Determination of the real surface area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry". *J. Chem. Edu.* 77(2000) 1195-1197.
- [52] C. L. Campos, C. Roldán, M. Aponte, Y. Ishikawa, C. R. Cabrera.; "Preparation and methanol oxidation catalysis of Pt-CeO₂ electrode", *J. Electroanal. Chem.* 581(2005) 206-215.
- [53] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, "Platinum particles electrodeposition on carbon substrates", *Electrochem. Comm.* 8(2006) 159-164.
- [54] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, and R. M. Penner "Electrochemical Preparation of Platinum Nanocrystallites with Size Selectivity on Basal Plane Oriented Graphite Surfaces", *J. Phys. Chem. B*, 1998(102)1166.
- [55] M. Quayum, S. Ye, K. Uosaki, "Mechanism for nucleation and growth of electrochemical palladium deposition on an Au(111) electrode" *J. Electroanal. Chem.*, 520(2002)126.

- [56] B. Scharifker, G. Hills, "**Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**", *Electrochim. Acta*, 28(1983) 879.
- [57] L.M. Plyayova, I. Yu. Molina, A.N. Gavrilov, S.V. Cherepanova, O.V. Chertiouk, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina ; "**Electrodeposited platinum revisited: Tuning nanostructure via the deposition potential**". *Electrochim. Acta*, xxx(2006)xxx. Article in Press.
- [58] J. Llopis, I. Tordesillas, **Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements**, Volume VI, Marcel DEKKER, New York, 1976; pp 277-298.
- [59] A.N. Correia, L.H. Mascaro, S.A. Machado, L.A. Avaca, "**Amorphous palladium-silicon alloys for the oxidation of formic acid and formaldehyde. A voltammetric investigation**", *J. Braz. Chem. Soc.*, 10 (1999) 478.
- [60] G. Lu, S. Sun, S. Chen, L- Cai, "**Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layers supported on GC for CO adsorption studied using in situ MS-FTIR reflection spectroscopy**", *J. Electroanal. Chem.*, 421(1997) 19.
- [61] X. Zhang, Y. Murakami, K. Yahikozawa, Y. Takasu, "**Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on ultrafine palladium particles supported on a glassy carbon**", *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 223.
- [62] Y. Jiang, S. Sun, "**Anomalous IR optical properties of aggregates of Pd nanoparticles induced through electrochemical cyclic voltammetry**", *Electrochim. Acta*, 50(2005) 3093
- [63] V. Tsakova, S. Winkels, J. Schultze, "**Crystallization kinetics of Pd in composite films of PEDT** ", *J. Electroanal. Chem.*, 500(2001) 574.
- [64] R.S. Jayashree, J.S. Spendelow, J. Yeom, C. Rastogi, M.A. Shannon, P.J.A. Kenis, "**Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyst structures for direct formic acid micro fuel cells**", *Electrochimica Acta* 50(2005) 4674.

- [65] J. Tang, M. Petri, L.A. Kibler, D.M. Kolb; **"Pd deposition onto Au(111) electrodes from sulfuric Acid Solution"**; *Electrochem. Acta*, 51(2005)125.
- [66] H. Gasteiger, *J. Phys. Chem.*, 97(1993) 12020.
- [67] J. Leger, **"Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts"**, *J. Applied Electrochem.*, 31(2001) 767.
- [68] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, **"Particle size effect carbón-supported platinum catalyst for the electrooxidation of methanol"**; *J. Electroanal. Chem.* 382(1995) 65.
- [69] V.M Jovanovic, S. Terzic, A.V. Tripkovic, K.Dj. Popovic, J.d. Lovic, **"The effect of electrochemically treated glassy carbón on activity of supported Pt catalyst in methanol oxidation methanol"**; *Electrochem. comm.* 6(2004) 1254.
- [70] V.M Jovanovic, S. Terzic, A.V. Tripkovic, D. Tripkovic, Andrzej Kowal, Jerzy Stock, **"Oxidation of formic acid on platinum electrodeposited on polished and oxidized glassy carbón"**; *Electrochem. comm.* 7(2005) 1039.
- [71] H. Gaisteiger, N. Marcovic, P.N. Ross, E. J. Cairns, **"Electro-oxidation of small Organic Molecules on Well-Characterized Pt-Ru Alloys"**, *Electrochimica Acta*, 39(1993) 1825.
- [72] H. Gaisteiger, N. Marcovic, P.N. Ross **"Electro-oxidation of Methanol and Formic Acid on Pt-Ru Alloys Surfaces"**, *Electrochimica Acta*, 40(1994) 91.
- [73] K. Wang, H. Gaisteiger, N. Marcovic, P.N. Ross, **"On the Reaction Pathway for Methanol and Carbón Monoxide Electrooxidation on Pt-Sn Alloy versus Pt-Ru Alloys Surfaces"**, *Electrochimica Acta*, 41(1995) 2587.
- [74] F. Kardigan, B. Beden, J.M. Leger and C. Lamy, **"Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes"**, *J.Electroanal. Chem.*, 125(1981) 89.

- [75] P. Waszczuk, G. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R. Masel. **“UHV and Electrochemical Studies of CO and Methanol Adsorbed at Platinum/Ruthenium Surfaces, and Reference to Fuel Cell Catalysis”**, *Electrochim. Acta.* 47 (2002), 3637.