

Modificación por catodizado de la actividad catalítica de platino

V. Díaz¹, J.O. Zerbino², M. Ohanian¹, M.E. Martins², C.F. Zinola³.

¹Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UDELAR, J. H. Reissig 565, CP 11300, Montevideo, Uruguay. ²Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas, INIFTA. Fac. Ciencias Exactas, Univ. Nacional de La Plata. C. C. 16 . Suc. 4. 1900. La Plata. Argentina. ³Laboratorio de Electroquímica Fundamental, Fac. de Ciencias, UDELAR, Iguá 4225, CP 11400 , Montevideo, Uruguay . E-mail: jzerbino@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Calcogenuros metálicos (S, Se, Te) y metales del grupo del platino catalizan la oxidación catalítica de ácido fórmico, formaldehído, metanol y CO. También dichos compuestos catalizan a altas temperaturas la descomposición de H₂SO₄, 700°C. En soluciones acuosas los iones sulfato y bisulfato están fuertemente adsorbidos sobre Pt. Sin embargo estos iones no son reducidos catódicamente, excepto en presencia de muy alta acidez (presencia de metafosfatos) y ausencia de agua. La investigación del sistema SO₂-H₂SO₄-H₂O es de importancia en celdas de combustible. Por otro lado la reducción de iones sulfato en medio acuoso es catalizada por bacterias sulfato reductoras.

Mediante el empleo de técnicas de análisis de superficie y técnicas electroquímicas que incluyen voltamperometría, cronoamperometría, análisis dispersivo de energía de rayos X, EDAX, elipsometría *in-situ* y microscopía electrónica de barrido (SEM), se investiga el efecto del catodizado en la estructura y la actividad electrocatalítica de electrodos de platino respecto a la oxidación de metanol en medio ácido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fig. 1: efecto del catodizado en voltagramas barridos desde E= 0.1 V antes (a) y después de catodizar a -1.0 V tiempos entre 1 y 10 min (b,c,y d).

Fig. 2: envolvente de voltametría modulada antes (a) y después (b) del tratamiento de catodizado. Se observa una tran disminución de la contribución de hidrógeno reversiblemente adsorbido (θ_H) y aumento en la oxidación irreversible previa a la formación de la monocapa de óxido de platino.

Fig. 3: simulación del voltagrama de formación y reducción de óxido de platino junto con la variación de los cubrimientos de las especies PtOH (θ_1) y PtO (θ_2).

Fig. 4: esquema de la técnica de elipsometría y variación de los parámetros Δ y Ψ para platino en solución saturada de SO₂. Se observa la formación de multicapas de SO₂ adsorbidos con espesores de unos 150 nm que luego por reducción a S elemental se compactan levemente y disminuyen en espesor, hasta unos 4 nm. En el caso de catodización en soluciones 0.5 M de H₂SO₄ libres de SO₂ disuelto no se observan prácticamente cambios en Δ y Ψ luego de la catodización.

Figs. 5 y 6: microscopía SEM del electrodo de Pt (a) antes y (b) luego de catodizar 30 min. a -0.3 V. Se observa que debajo de una protuberancia promotora de formación de burbujas se obtiene un depósito. El análisis EDAX confirma que el depósito se debe a la acumulación de azufre mientras que lejos del depósito no se detecta azufre.

CONCLUSIONES

El decrecimiento de θ_H sobre Pt en 0.5 M H₂SO₄ se debe no solo a la adsorción de iones sulfato/bisulfato sino también a la presencia de compuestos de S adsorbido. Estos compuestos corren levemente la cupla θ_1 hacia potenciales más catódicos.

La heterogeneidad superficial afecta notablemente la adsorción de compuestos de S electroreducidos posiblemente por efecto de variaciones en la hidratación de los reactantes.

Figura 1

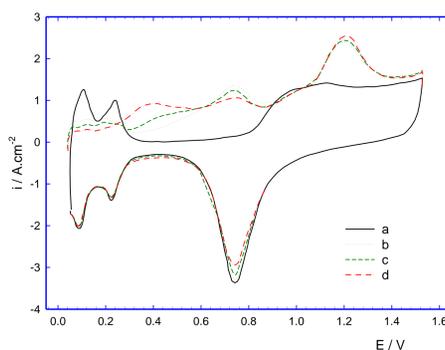


Figura 2

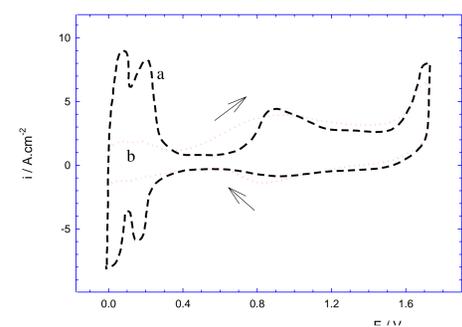


Figura 3

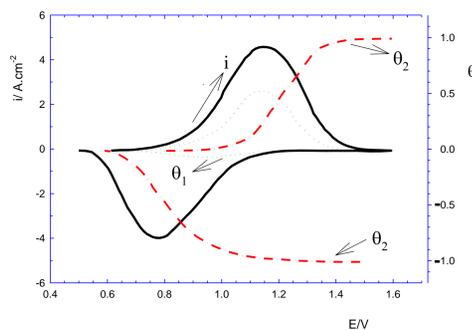


Figura 4

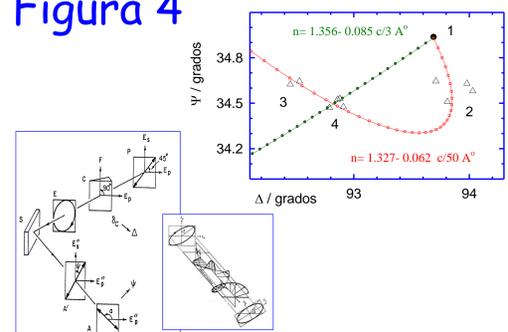


Figura 5

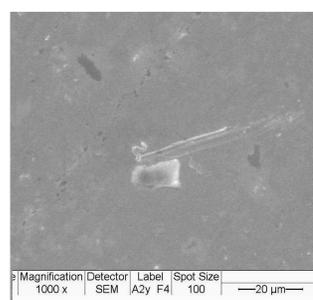
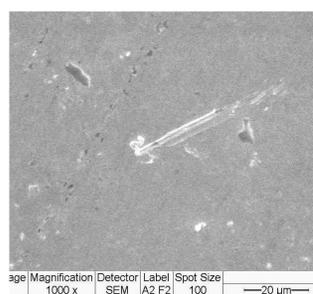
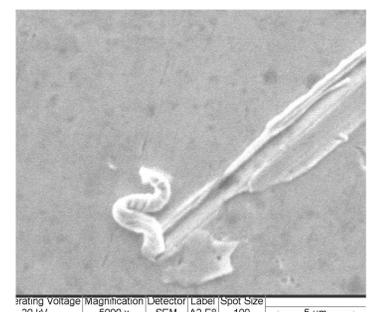
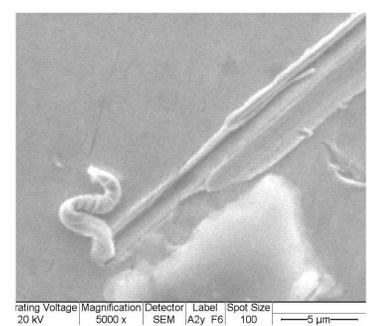


Figura 6

a)



b)



a)

b)

REFERENCIAS

[1] Zerbino J. O, Castro Luna A. M., Zinola C. F., Méndez E., Martins M. E. J. *Electroanal. Chem.* 521 (2002) 168. [2] Zinola C. F., Rodríguez J. L., Arévalo M. C., Pastor E. J. *Electroanal. Chem.* 585 (2005), 230. [3] Bonilla S. H., Zinola C. F., Rodríguez J., Díaz, Ohanian M., Martínez S., Giannetti B. F. J. *Colloid Interf. Science*, 288 (2005), 377. [4] Zaniolo S. M., Abaca C., Sustersic M. G. *Anal. Asoc. Quím. Argent.* 84 (1996) 553. [5] Harrison A. G., Thode H. G. *Transaction Faraday Soc.* 53 (1957) 1648.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen el apoyo del "CONICET", "Facultad de Ciencias Exactas, UNLP", "CIC Pcia. de Bs. As." y "Comisión Sectorial de Inv. Científ. de UDELAR (CSIC) , Uruguay".