

ROL DE LAS ESPECIES SUPERFICIALES OXIGENADAS DURANTE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE Pt(111)

Ana María Gómez-Marín,* Juan Miguel Feliu M.**

*Fundación Universitaria Luis Amigó, Tr 51ª #67B-90 Medellín – Colombia. Tel: +57 (4)4487666, Fax: +57 (4)3849797. ana.gomezin@amigo.edu.co

**Universidad de Alicante-España, juan.feliu@ua.es

Sección 04) Química Física

INTRODUCCIÓN:

La reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones fundamentales en electrocatálisis, e indudablemente el proceso catódico más importante para el desarrollo de celdas de combustible. Sin embargo, a pesar de décadas de investigación, su mecanismo de reacción es aún desconocido. Sobre platino, el metal puro más activo, el oxígeno se reduce a agua a sobre-potenciales mayores a ~ 0.25 V, siendo esto una de las principales problemas para la viabilidad económica de las celdas de combustible. Actualmente, es común suponer que el mayor obstáculo de esta reacción es la reducción de hidróxido (OH_{ads}), o de oxígeno, adsorbido (O_{ads}) [1]. No obstante, varios estudios también han reportado pequeñas mejoras en la reacción, o incluso su inhibición [2], a menores coberturas de OH_{ads} [3, 4], lo cual mantiene aún el interrogante acerca del paso elemental determinante de la cinética de la reacción.

En este trabajo el papel de los estados iniciales de oxidación de Pt(111) en la cinética de la ORR se estudia mediante técnicas electroquímicas, con el fin de de clarificar la relación entre los tipos de especies oxigenadas adsorbidas, tales como OH_{ads} , O_{ads} y/o los óxidos (PtO) de Pt(111), formadas durante el proceso de oxidación del electrodo, su cobertura y la actividad del electrodo hacia la reacción. Información vital para lograr una comprensión de los parámetros que controlan esta reacción, y para el diseño de catalizadores mejores y más eficientes para las celdas de combustible.

RESULTADOS:

Durante este estudio la voltametría cíclica se emplea para elucidar y separar la cinética de los diferentes procesos que ocurren sobre el electrodo de Pt(111), en soluciones 0.1 M de ácido perclórico, y en ausencia y presencia de oxígeno en la solución, y bajo condiciones con convección controlada.

Las mediciones a diferentes velocidades de barrido revelan la reducción de una especie soluble como el paso límite de la reacción a altos potenciales, cerca al comienzo de la reacción. Esta especie se identifica por la aparición de un pico de reducción, ~0.85 V a 50 mVs^{-1} , durante el barrido negativo desde el potencial de inicio de la reacción. A primera vista, podría sugerirse que la aparición de este pico se debe a la recuperación en la capa de difusión del oxígeno a altos potenciales, donde aparentemente no hay reacción entre el oxígeno y el electrodo, sin embargo, las características difusivas de esta especie descartan esta posibilidad, y dan sustento a la hipótesis de la existencia de una especie intermedia soluble [5].

Adicionalmente, los resultados indican que capas mixtas de $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{O}_{\text{ads}}/\text{agua}$ reducen oxígeno más eficientemente que capas mixtas de $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{agua}$, sugiriendo que ni el

OH_{ads} ni el O_{ads} son el mayor obstáculo en la reacción. Sin embargo, las estructuras de oxido inicial, capaces de desordenar la estructura superficial del electrodo, inhiben fuertemente la reacción, mientras se encuentran adsorbidas sobre el electrodo.

CONCLUSIONES:

En la reducción de oxígeno sobre Pt(111), a potenciales cercanos al comienzo de la reacción, la reducción de una especie soluble, diferente al oxígeno y al peróxido, controla la cinética de la reacción. Esta especie, no se oxida, ni sufre alguna otra reacción electroquímica, diferente a su reducción.

Por otro lado, el estudio de la ORR a diferentes velocidades de barrido sugiere que ni el OH_{ads} , ni el O_{ads} , inhiben la reducción de oxígeno sobre Pt(111), como comúnmente se acepta. Por el contrario, capas mixtas de $\text{O}_{\text{ads}}/\text{OH}_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ aparentemente reducen más efectivamente al oxígeno que las capas formadas solo por $\text{OH}_{\text{ads}}/\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$. Sin embargo, los estados iniciales de óxido, PtO, los cuales también reordenan la superficie del electrodo, inhiben significativamente la reacción, la cual sólo es posible hasta que estos óxidos comienzan a desorberse de la superficie.

REFERENCIAS

- [1] J. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottirand, L. Lindqvist, *J. Phys. Chem. B* 108, 17886, 2004.
- [2] G.A. Attard, J.-Y. Ye, A. Brew, D. Morgan, P. Bergstrom-Mann, S.-G. Sun, *J. Electroanal. Chem.* 716, 106, 2014.
- [3] M. Shao, K. Sasaki, N.S. Marinkovic, L. Zhang, R.R. Adzic, *Electrochem. Commun.* 9, 2848, 2007.
- [4] D. Strmcnik, M. Escudero-Escribano, K. Kodama, V.R. Stamenkovic, A. Cuesta, N.M. Marković, *Nat. Chem.* 2, 880, 2010.
- [5] A.M. Gómez-Marín, J.M. Feliu, *ChemSusChem.* 6, 1091, 2013.