

# Oxidación de monóxido de carbono sobre electrodos monocristalinos de platino en medio alcalino. Comprendiendo la catálisis en las celdas de combustible de baja temperatura

Marc Theodorus María Koper<sup>a</sup> y Gonzalo García<sup>b</sup>

**Resumen:** En este trabajo de investigación se analiza en forma general el funcionamiento de las celdas de combustible, especialmente las que operan a baja temperatura. Se presentan sus beneficios y logros, así como la problemática para su introducción en el mercado. Finalmente, se exponen los nuevos avances en la cinética y mecanismo de oxidación de monóxido de carbono en el campo de la electrocatálisis.

**Palabras clave:** Celda de combustible, electroquímica, platino, monóxido de carbono, monocristales.

**Abstract:** The present research article focuses on the main function of fuel cells, especially on those that operate at low temperatures. The benefits and success of fuel cells, as well as the problems of introducing them to the market, are addressed. Finally, recent research about the mechanism and kinetics of the carbon monoxide oxidation in the field of electrocatalysis is presented.

**Keywords:** Fuel cell, electrochemistry, platinum, carbon monoxide, single crystals.

## Introducción

Los problemas ambientales, como el efecto invernadero, la lluvia ácida y, en general, la contaminación del aire, pueden provocar problemas de salud en la población y son, por tanto, motivo suficiente para el desarrollo y mejora de sistemas alternativos de energía,<sup>[1]</sup> como son las celdas de combustible (*fuel cells*, FC, en sus siglas inglesas).

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que, en presencia de un catalizador, convierte directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica sin la necesidad de una combustión y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas (ciclo de Carnot). Por lo tanto, se pueden obtener eficiencias más elevadas que con las máquinas térmicas convencionales.<sup>[2]</sup>

La celda de combustible no se agota como lo haría una batería, ni precisa recarga, ya que producirá energía en forma de electricidad y calor en tanto se provea de combustible. Este dispositivo consta de dos electrodos (catalizadores), ánodo y cátodo; el electrolito (encargado de transportar los iones producidos en las reacciones redox), y la placa bipolar, que actúa como colector de corriente y distribuidor de los reactivos.

En la Figura 1 se muestra un esquema simplificado del funcionamiento y de los componentes principales de la celda de combustible de membrana de intercambio de protones. Esta celda utiliza un electrolito polimérico sólido, basado en la tecnología de las pilas de electrolito polimérico. Usualmente los electrodos son catalizadores metálicos basados en platino.

Debido a que esta celda es la más sencilla, se la tomará a modo de ejemplo para describir el funcionamiento de todas las celdas en general. En esta celda ocurren las siguientes reacciones generales (A: ánodo, C: cátodo):

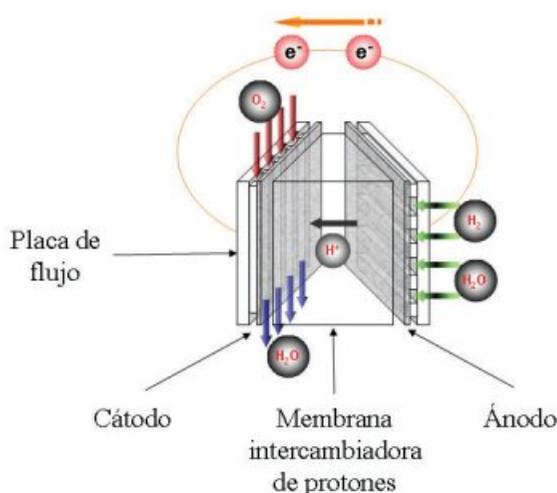
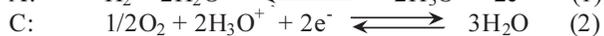


Figura 1. Funcionamiento y componentes de una celda de combustible de electrolito polimérico sólido.

Las celdas de combustible pueden instalarse sin perjuicios ambientales en zonas con alta densidad de población debido a que son convertidores de energía no contaminantes, y por otra parte, evitan el alto coste de instalación de líneas de transmisión de electricidad a largas distancias para el abastecimiento de núcleos aislados. También es importante destacar que las celdas de combustible emplean pocos dispositivos con partes móviles. Esto significa no sólo un bajo nivel de ruido en operación (baja polución sonora), sino también que una parada brusca es altamente improbable.<sup>[3]</sup>

## Tipos de celdas de combustible<sup>[4]</sup>

Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito que utilizan. Éste determina: su utilidad (portátil, transporte o estacionaria), el tipo de combustible y oxidante, y su



M. T. M. Koper



G. García

<sup>a</sup>Instituto de Química de Leiden  
Universidad de Leiden  
P.O. Box 9502 2300 RA Leiden Países Bajos

<sup>b</sup>Departamento de Química Física  
Facultad de Química. Universidad de La Laguna  
Astrofísico F. Sánchez s/n - 38071 La Laguna Tenerife  
C-e: [ggarcia@ull.es](mailto:ggarcia@ull.es)

Recibido: 06/11/2009. Aceptado: 03/12/2009.

temperatura de operación. Por ello, resulta habitual clasificar a las pilas de combustible según su temperatura de funcionamiento, considerándolas como de alta ( $>200^{\circ}\text{C}$ ) o baja ( $<200^{\circ}\text{C}$ ) temperatura. Las primeras admiten combustibles de menor calidad y pueden utilizar como catalizadores metales que no sean nobles, mientras que las segundas requieren ser alimentadas con reactivos de alta pureza y utilizar catalizadores costosos basados en metales nobles como el platino.

La tensión de celda depende de la corriente de carga. Para crear suficiente tensión, las celdas se agrupan combinándolas en serie o en paralelo (*stack*). El número de celdas usadas es generalmente superior a 45 y varía según el diseño.

#### **Pilas de combustible de carbonato fundido (MCFCs)<sup>[5]</sup>**

Las pilas de combustible de carbonato fundido (*Molten Carbonate Fuel Cells*) se están desarrollando en la actualidad para plantas de energía de carbón en la producción de electricidad. Operan a unos  $650^{\circ}\text{C}$  usando una mezcla de sales de carbonato fundidas dispersas en una matriz cerámica porosa de óxido de litio-aluminio químicamente inerte. Poseen eficiencias en torno al 60%, pudiendo llegar a ser de hasta el 85% cuando se utiliza el calor que se desprende. El rango de potencia varía entre 10 kW y 1 MW, siendo el módulo típico de 250 kW. El ánodo está compuesto por níquel en forma de polvo sinterizado, con porosidad elevada, al que normalmente se le suele añadir cromo para prevenir aglomeraciones. El cátodo está formado por óxido de níquel con pequeñas cantidades de litio.

Una de sus mayores ventajas es que prácticamente se elimina la posible contaminación por CO debido a sus altas temperaturas de trabajo. También, el uso del Ni como catalizador en los electrodos supone una ventaja adicional, disminuyendo sus costes de fabricación. Dentro de las desventajas figura la necesidad de tener dos flujos ( $\text{O}_2$  y  $\text{CO}_2$ ) en el cátodo y la formación de agua en el ánodo que podría diluir el combustible. Además, las altas temperaturas y el uso de un electrolito corrosivo provocan el deterioro de sus componentes, reduciendo la duración de la pila.

#### **Pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs)<sup>[6]</sup>**

Las pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cells*) utilizan un electrolito sólido cerámico que reduce la corrosión y elimina los problemas asociados a la gestión de electrolitos líquidos. Sin embargo, para que el material cerámico pueda alcanzar una conductividad iónica aceptable, se necesitan temperaturas cercanas a los  $1000^{\circ}\text{C}$ . El electrolito estándar es la zircona estabilizada con ytrio. Poseen un rendimiento entre el 35 y 50%, pero en aplicaciones cuya finalidad es captar y utilizar el calor desprendido del sistema (cogeneración), el rendimiento total del combustible puede llegar a ser hasta del 85%. El rango de potencia varía entre 1 kW y 3 MW.

Las elevadas temperaturas de trabajo hacen que no sea necesario utilizar metales nobles como catalizadores ni combustibles de alta pureza, pudiéndose realizar internamente el reformado del gas. Sin embargo, las altas temperaturas afectan a la duración de los materiales utilizados y, por lo tanto, a la duración de la pila.

#### **Pilas de combustible alcalinas (AFCs)<sup>[7]</sup>**

Las pilas de combustible alcalinas (*Alkaline Fuel Cells*) fueron una de las primeras pilas de combustible utilizadas de forma extensiva. Éstas se desarrollaron durante los años 60 en los programas espaciales norteamericanos, para suministrar energía eléctrica y agua a los astronautas. Usan como electrolito hidróxido de potasio concentrado dentro de una matriz de asbestos. Operan a temperaturas entre  $90$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , si bien los diseños más modernos de estas pilas pueden funcionar a temperaturas más bajas, entre  $23$  y  $70^{\circ}\text{C}$ , alcanzando eficiencias de hasta un 70%. La potencia de salida se encuentra entre 10 y 100 kW. Existe una amplia gama de materiales que pueden utilizarse como catalizadores, como el Ni, Pt u óxidos metálicos. La principal desventaja de este tipo de pila de combustible es el coste de la fabricación junto con la sensibilidad del KOH para reaccionar con CO y  $\text{CO}_2$  formando carbonatos, por lo tanto, requiere el uso de  $\text{H}_2$  muy puro. Si se pudiera solventar el problema de la contaminación del electrolito por  $\text{CO}_2$ , tendrían muchas aplicaciones tecnológicas. Se han desarrollado AFCs para aplicaciones en transporte utilizando Co como catalizador para reducir costes (celdas ZEVCO, *Zero Emission Vehicle Company*).

#### **Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFCs)<sup>[8]</sup>**

Las pilas de combustible de ácido fosfórico (*Phosphoric Acid Fuel Cells*) son las más desarrolladas a nivel comercial. Se utilizan en aplicaciones como hospitales, edificios gubernamentales, aeropuertos, etc. El electrolito es  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y se encuentra en una matriz de carburo de silicio y teflón. Los electrodos están hechos de paño de carbono cubierto con una fina dispersión de un catalizador de platino. Operan entre  $150$ – $200^{\circ}\text{C}$  con eficiencias que van desde un 40 hasta un 85% en el caso de cogeneración. Esta temperatura permite tolerar un contenido de CO de hasta un 1.5%, lo cual amplía la gama de elección de combustibles. El rango de potencia varía entre 50 kW y 1 MW, siendo el módulo típico de 250 kW. Las principales desventajas son: el uso de Pt como catalizador, que afecta a los costes de fabricación, y la naturaleza corrosiva del ácido fosfórico que afecta a la elección de materiales.

#### **Pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFCs)<sup>[9,10]</sup>**

Ya se ha indicado en la introducción (Figura 1) el funcionamiento y las reacciones que tienen lugar en las pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*). Estas pilas utilizan como combustible hidrógeno molecular y el electrolito es una membrana sólida humedecida en agua (la más popular es el Nafion® producida por DUPONT), por lo que su temperatura de operación tiene que ser baja, entre  $50$  y  $100^{\circ}\text{C}$ . Poseen eficiencias que van desde un 30 hasta un 90% en el caso de cogeneración, mientras que el rango de potencia varía entre 1 kW y 250 kW. Por ello, tienen una amplia aplicación comercial en el transporte y sistemas portátiles. Ya existen prototipos de automóviles y aparatos electrónicos funcionando con estos sistemas.

El catalizador empleado usualmente es platino dispuesto sobre una matriz de carbono, siendo el Vulcan XC-72(R) el

soprote más utilizado. Debido a la baja temperatura de operación, en estas celdas debe utilizarse hidrógeno con muy bajo contenido de monóxido de carbono (CO) para evitar el envenenamiento del catalizador, mientras que el aire puede usarse perfectamente como agente oxidante (fuente de oxígeno).

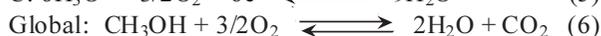
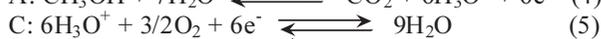
Los mejores métodos de reformado producen un gas combustible ( $H_2$ ) que contiene aproximadamente un 1% de CO y este contenido puede ser reducido a 10 ppm a través de una oxidación selectiva con un catalizador de Pt/alúmina. Sin embargo, estas pequeñas cantidades de CO pueden aún afectar a un ánodo de platino. Para aumentar la tolerancia al CO se utilizan catalizadores alternativos basados en mezclas o aleaciones de Pt, principalmente de Pt-Ru.<sup>[11]</sup>

### Pilas de combustible de metanol directo (DMFCs)<sup>[12]</sup>

El combustible que presenta actualmente el mayor interés práctico es el hidrógeno, aunque ya existen celdas que utilizan directamente moléculas orgánicas (metanol, etanol, etc.). El interés en estas últimas se debe a la mayor densidad volumétrica de energía y a su fácil introducción en las redes de distribución del petróleo, en comparación con la nueva y costosa estructura requerida para el hidrógeno. Además, es importante el hecho de que pueden utilizarse a presión atmosférica y a temperatura ambiente, lo que las hace adecuadas para el uso en dispositivos electrónicos portátiles.

Entre los combustibles que pueden ser oxidados en el ánodo, el metanol es el que ha despertado mayor interés. Las pilas de combustible de metanol directo (*Direct Methanol Fuel Cells*) operan entre 60–90°C con eficiencias que van desde un 40 hasta un 85% en el caso de cogeneración. En estas pilas, el metanol se suministra directamente al ánodo de la pila de forma líquida o gaseosa. Si bien el electrolito puede ser una solución ácida, la mayoría de los desarrollos actuales, al igual que las PEMFCs, se basan en la tecnología de la pila de electrolito polimérico sólido.

En estas pilas de combustible ocurren las siguientes reacciones generales:



Como muestran estas reacciones, la oxidación del metanol involucra seis electrones que no pueden ser transferidos en una única etapa. El proceso de oxidación produce la formación de productos intermedios, algunos de ellos perjudiciales como el CO, que se pueden adsorber en la superficie del electrodo, bloqueando los sitios catalíticos.<sup>[13,14]</sup>

Los problemas principales de la utilización de alcoholes como combustibles son:<sup>[15]</sup> i) lenta oxidación del alcohol por la formación de productos intermedios adsorbidos, entre ellos CO;<sup>[16]</sup> ii) traspaso del alcohol a través de la membrana (*crossover*), que produce un potencial mixto en el cátodo y el envenenamiento del catalizador por adsorción de los productos intermedios;<sup>[17]</sup> y iii) cinética lenta de reducción de oxígeno en el cátodo.<sup>[18]</sup>

Para resolver estos problemas se han desarrollado membranas menos permeables a los alcoholes que el Nafion;<sup>[5,19]</sup> además, se ha intentado modificar las existentes para aumentar la temperatura de trabajo.<sup>[20]</sup> Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, las membranas de Nafion continúan siendo los materiales más utilizados como electrolitos.

Para aumentar la velocidad de la reacción catódica, también se han empleado catalizadores bimetálicos de Pt con otros metales, como Fe, Cr y Co, sin mejoras sustanciales en la eficiencia de la celda. Otras alternativas han sido el uso de metalomacrociclos como porfirinas o ftalocianinas que son activas para la reducción de oxígeno e inactivas para la oxidación de metanol. Desafortunadamente, estos metalomacrociclos se destruyen cuando la celda se ensambla por procedimientos a presión y en caliente.<sup>[17]</sup>

Para conseguir que los ánodos sean más tolerantes a la presencia de CO, se ha propuesto el uso de catalizadores bimetálicos o trimetálicos basados en Pt, que forman especies oxigenadas a potenciales menos positivos o modifican el estado electrónico del Pt, oxidando de esta forma el CO a  $CO_2$ . Los mejores materiales encontrados hasta el momento son las aleaciones de Pt con Sn, Mo, Ru, etc., siendo la aleación Pt-Ru la más utilizada.<sup>[21]</sup>

### Pilas de combustible de electrolito polimérico

Entre los diferentes tipos de pilas de combustible, las que utilizan membranas poliméricas como electrolito (PEMFC y DMFC) son las candidatas más prometedoras para aplicaciones portátiles y estacionarias, especialmente en el sector del transporte, debido a las ventajas que presentan. Entre estas ventajas destacan su bajo peso, rápido arranque, y su operación a baja temperatura.<sup>[22]</sup>

Desde los años 60 hasta ahora, se han realizado grandes progresos en la investigación y el desarrollo de estas pilas en términos de membranas, catalizadores, placas bipolares, etc. Sin embargo, estos progresos todavía no son suficientes para satisfacer todos los requerimientos necesarios para su comercialización a gran escala. Para ello, es necesario aumentar la fiabilidad y durabilidad de sus componentes y la reducción de su coste.<sup>[23]</sup>

Por lo tanto, gran parte de la investigación de esta tecnología se centra en la reducción y optimización de la cantidad de Pt utilizada en la preparación de los electrodos, para lo cual normalmente se utiliza un soporte de carbono.<sup>[24]</sup> Sin embargo, no sólo es necesario reducir la cantidad de Pt utilizada sino aumentar la utilización del metal, lo que se consigue optimizando la fabricación del electrodo<sup>[25,26]</sup> y con un mayor conocimiento de las reacciones que ocurren en la celda de combustible.

En este contexto, es sabido que muchas reacciones electrocatalíticas, como las que ocurren en una celda de combustible, dependen sensiblemente de la orientación y orden a larga distancia de los átomos superficiales del catalizador.<sup>[27–32]</sup> Por lo tanto, se hace necesario un estudio molecular de las reacciones que tienen lugar en las celdas de combustible sobre una superficie metálica con orientación definida. De esta forma se podrán sintetizar nano-catalizadores con una estructura superficial preferencial que posea la mayor actividad catalítica hacia las reacciones que ocurren en el ánodo y el cátodo de una celda de combustible.

### Estructura superficial

En una superficie catalítica, los átomos con bajo número de coordinación (escalones, esquinas) son considerados sitios activos para muchas reacciones catalíticas. Esto se debe a su

alta disponibilidad para enlazar intermedios catalíticos respecto a los sitios que poseen átomos con alto número de coordinación (terrazas). Es por ello que en el campo de la catálisis heterogénea se utilizan superficies monocristalinas escalonadas con el fin de estudiar el rol de los defectos superficiales en la catálisis.

La estructura cristalina del Pt se encuentra entre las que poseen un sistema cúbico centrado en las caras. Este sistema está representado por 3 vectores perpendiculares de índices de Miller (110), (111) y (100), que a la vez definen los llamados planos de base.<sup>[33]</sup> Por tanto, si se realiza un corte al cristal según la normal a la dirección de estos 3 vectores, se observarán superficies monocristalinas con un solo tipo de simetría (Figura 2).

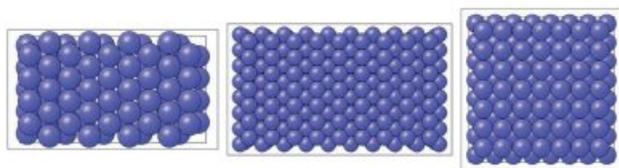


Figura 2. Representación esquemática de los planos de base de un cristal cúbico centrado en las caras. De izquierda a derecha: Pt(111), Pt(110), Pt(100).

Si se corta al cristal en una dirección distinta a los planos de base, se obtendrán superficies con dominios ordenados denominados terrazas, y defectos superficiales monoatómicos llamados escalones y esquinas, los cuales pueden tener diversas geometrías. En la Figura 3 se observan las distintas formas geométricas presentes en una superficie.

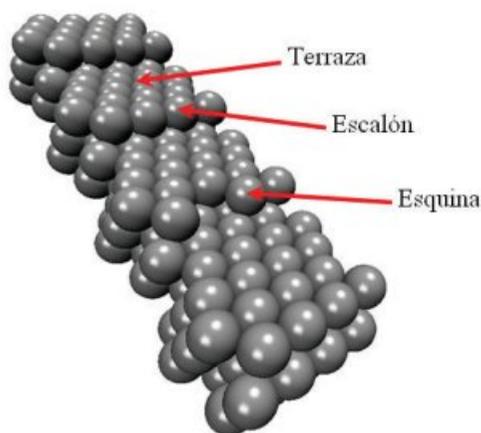


Figura 3. Representación esquemática de una superficie con terrazas, escalones y esquinas.

Las superficies que presentan defectos superficiales (escalones y esquinas), no sólo son diferentes en su geometría u orden superficial, sino que también poseen energías superficiales distintas de los planos de base. La presencia de defectos superficiales redistribuye en la superficie la densidad de carga y es por ello que poseen una reactividad distinta a las terrazas. En la Figura 4 se puede observar la formación de un dipolo superficial con menor y mayor densidad electrónica en los átomos situados en la parte superior e inferior de un escalón, respectivamente. En consecuencia, es de esperar que la difusión de las especies adsorbidas esté influida por este fenómeno electrónico superficial.

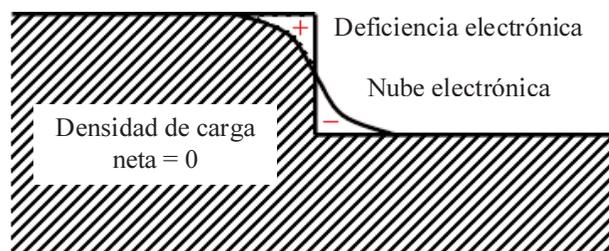


Figura 4. Representación esquemática de la distribución de la densidad de carga en una superficie escalonada.

### Oxidación electrocatalítica de CO

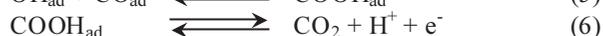
Como se ha expuesto anteriormente, uno de los principales problemas de las celdas de combustible que operan a baja temperatura (PEMFC y DMFC), es el envenenamiento del catalizador del ánodo por CO. El CO puede aparecer como impureza en el hidrógeno molecular utilizado como combustible, o como intermedio de reacción cuando el alcohol es utilizado como reactivo.

Existen numerosos estudios sobre superficies monocristalinas de Pt para conseguir que los ánodos sean más tolerantes a la presencia de CO. Entre ellos destacan la oxidación de H<sub>2</sub> en ausencia y en presencia de CO, la oxidación de CO adsorbido y, la oxidación de CO adsorbido en presencia de CO disuelto.<sup>[5,29,34–36]</sup> Además, es frecuente el estudio de la oxidación de residuos orgánicos adsorbidos (principalmente CO) producidos al adsorber moléculas orgánicas sobre la superficie del electrodo.<sup>[37–39]</sup>

La oxidación de monóxido de carbono no es sólo muy importante en el desarrollo de catalizadores más eficientes para uso en celdas de combustible, sino que también es uno de los modelos de reacción favoritos en electrocatalisis.

En la bibliografía existen numerosos trabajos sobre la oxidación de CO adsorbido sobre superficies monocristalinas y escalonadas de Pt en medio ácido.<sup>[29,40]</sup> En general existe consenso sobre la importancia de los sitios con bajo número de coordinación (escalones, esquinas y defectos) en el mecanismo de oxidación de CO. Sin embargo, todavía existen temas fundamentales que no están del todo comprendidos. Uno de ellos, es la importancia de la movilidad superficial (difusión) del CO durante su oxidación y el otro, la naturaleza de las especies que proporcionan oxígeno.

Estudios espectroscópicos en vacío demostraron que el CO se adsorbe preferentemente a través del carbono, de forma lineal, sobre el centro de un átomo (posición "atop") en una superficie de Pt(111).<sup>[41]</sup> Bajo condiciones electroquímicas, se observaron resultados similares. La adsorción de CO en medio ácido sobre una superficie de Pt(111), es más abundante en sitios atop respecto a los sitios puente (entre dos átomos de Pt) cuando el recubrimiento de CO es alto.<sup>[42]</sup> En la actualidad, se cree que la oxidación de CO sigue un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, que fue originalmente sugerido por Gilman.<sup>[43]</sup>



El segundo paso en este mecanismo es la reacción de combinación del CO con OH. Se cree que es la reacción determi-

nante de la velocidad (RDS), debido a que la pendiente de Tafel observada en la oxidación de una monocapa de CO adsorbido es de 70–80 mV dec<sup>-1</sup>[44], que es cercana al valor teórico de 60 mV dec<sup>-1</sup> esperado para un mecanismo EC (electroquímico-químico).

Llevando a cabo una serie de medidas crono-amperométricas sobre una serie de superficies escalonadas de Pt en ácido sulfúrico, se ha demostrado que la velocidad de oxidación de una monocapa de CO<sub>ad</sub> es proporcional a la densidad de escalones, y que no existe evidencia alguna de una lenta movilidad de CO hacia el sitio activo (escalón). Este hecho sugiere claramente, que la formación de OH<sub>ad</sub> ocurre de forma preferencial en los escalones, y que la difusión de CO, sobre la terraza, es muy rápida.[40]

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha realizado experimentos similares pero en un medio alcalino.[45] Se observó una mayor actividad catalítica hacia la oxidación de CO. En la Figura 5 se observa la oxidación voltamperométrica de una monocapa de CO<sub>ad</sub> (línea negra) y el siguiente voltamperograma cíclico (línea roja) sobre seis electrodos monocristalinos de Pt en NaOH 0,1 M. En la Figura 6 se muestran de forma esquemática las superficies escalonadas utilizadas en la Figura 5. Todas estas superficies escalonadas de platino, poseen una orientación (111) en la terraza y (110) en el escalón, excepto para el electrodo de Pt(533), donde la geometría del escalón es (100).

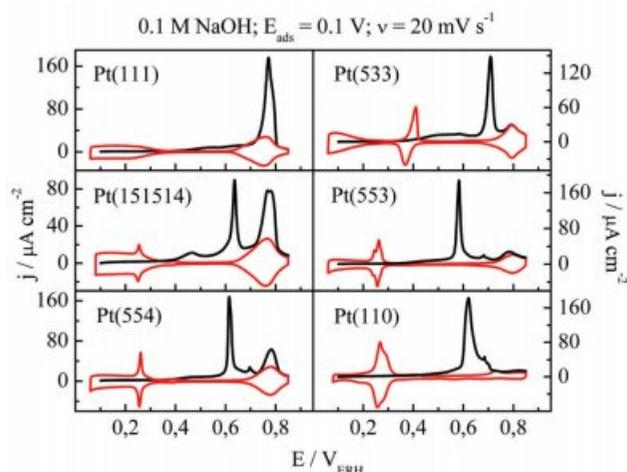


Figura 5. Oxidación voltamperométrica de CO<sub>ad</sub> (línea negra) y el siguiente voltamperograma cíclico (línea roja) sobre Pt(111), Pt(151514), Pt(554), Pt(553), Pt(533) y Pt(110) en NaOH 0,1 M.  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{ad} = 0,1 \text{ V}$ . Reproducido con permiso de la ref.[38]

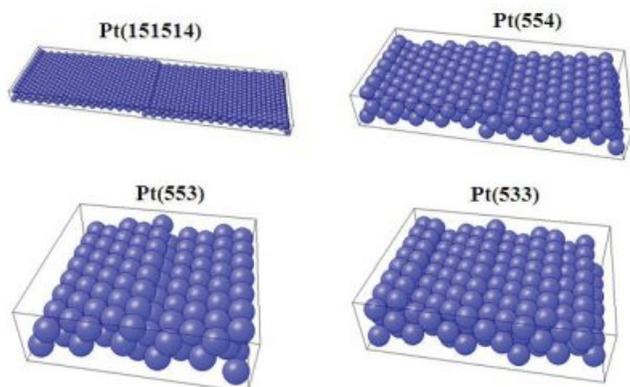


Figura 6. Representación esquemática de las superficies escalonadas observadas en la Figura 5.

Se cree que las corrientes observadas en el voltamperograma realizado con el electrodo de Pt(111) en el electrolito soporte (línea roja) a potenciales menores a 0,4 V se deben al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno, mientras que las corrientes observadas a potenciales mayores a 0,6 V se relacionan con el proceso de adsorción/desorción de hidróxido sobre esta superficie de platino. Se nota, en los voltamperogramas realizados con las superficies escalonadas con orientación (110) en el escalón, un aumento del pico reversible de corriente alrededor de 0,25 V al incrementar la densidad de escalones. Por lo tanto es posible atribuir este pico de corriente al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno sobre los escalones con orientación (110). De la misma forma es posible asignar los picos de corriente alrededor de 0,4 V observados en la superficie de Pt(553) al proceso de adsorción/desorción de hidrógeno sobre los escalones con orientación (100).

Sorprendentemente, la oxidación voltamperométrica de CO en medio alcalino presenta muchos picos anódicos bien definidos (Figura 5). Este hecho experimental es muy diferente a lo observado en medio ácido, donde aparece un sólo pico anódico. Al observar la oxidación voltamperométrica de CO sobre el electrodo de Pt(554), y compararla con las superficies de Pt(111), Pt(151514) y Pt(553), es posible correlacionar el pico anódico que aparece a potenciales más positivos (~0,75 V) a la oxidación de CO adsorbido sobre la terraza con orientación (111). Luego, al observar las superficies que poseen terrazas con orientación (111) y escalones con orientación (110), es posible atribuir el pico anódico alrededor de 0,6 V a la oxidación de CO en escalones con orientación (110). De la misma forma, es posible correlacionar el pico anódico alrededor de 0,70 V observado en la superficie de Pt(533), con la oxidación de CO en los sitios con orientación (100) (es importante notar que ciertos defectos o escalones con geometría (100) se observan en las otras superficies). Finalmente, se aprecia en todas las superficies un pequeño pico anódico que comienza alrededor de 0,35 V. Esta corriente anódica, también fue observada por el grupo de Markovic[46] en sus estudios de oxidación de CO sobre una superficie levemente desordenada de Pt(111) en medio ácido, los cuales, a través de la combinación de voltamperometría y microscopía de efecto túnel, sugirieron que este pico anódico se debe a la oxidación de CO adsorbido en islas monoatómicas de Pt sobre terrazas con orientación (111). Estos sitios presentan un bajo número de coordinación y son particularmente activos a la oxidación de CO. Continuando con la asignación, nosotros sugerimos que este pico anódico que observamos a bajos potenciales, se debe a la oxidación de CO en sitios esquinas o defectos atómicos en los escalones. En consecuencia, un único voltamperograma como el mostrado para la superficie de Pt(554) revela cuatro sitios diferentes de oxidación de CO en decreciente orden de actividad: esquina (o defectos) > escalón con orientación (110) > escalón con orientación (100) > terraza con orientación (111).

Estos resultados son de gran relevancia, ya que este tipo de observación sólo es posible cuando la movilidad de CO sobre la superficie es muy lenta, o cuando los sitios activos de oxidación de CO (defectos: esquinas y escalones) se bloquean después de la reacción. Esto es totalmente diferente a lo observado en medio ácido, donde la difusión de CO es muy alta y su oxidación se produce por completo en el sitio más activo. En consecuencia se observa un solo pico anódico en la oxidación de CO en medio ácido.

Una forma fácil de comprobar la movilidad de CO es estudiar la oxidación voltamperométrica de CO a distintas velocidades de barrido de potencial. Dicho experimento se ha realizado en todas las superficies presentadas en la Figura 5, pero podemos utilizar, a modo de ejemplo, la oxidación de CO sobre el electrodo de Pt(554). En la Figura 7 se observa un aumento en la cantidad de CO oxidado en las terrazas con orientación (111) al incrementar las velocidades de barrido de potencial. De la misma forma, mientras la velocidad de barrido de potencial disminuye, la carga correspondiente a la oxidación de CO en las terrazas es menor, hasta que finalmente, a  $5 \text{ mV s}^{-1}$  es casi cero. Esto sugiere claramente que a bajas velocidades de barrido de potencial, el CO tiene más tiempo para difundir desde las terrazas hacia los sitios más activos (escalones) y reaccionar allí. Nuevamente, este hecho experimental puede explicarse por una lenta difusión de CO sobre las terrazas de Pt(111) en medio alcalino o por una disminución en la cantidad de sitios activos.

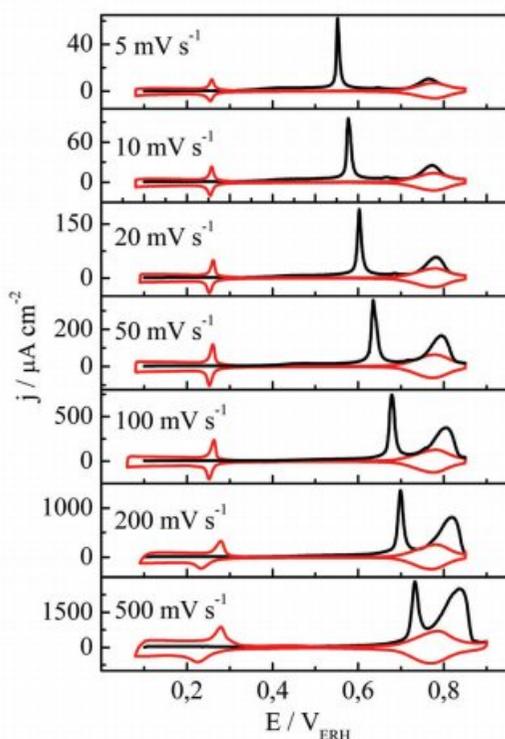


Figura 7. Oxidación voltamperométrica de  $\text{CO}_{\text{ad}}$  (línea negra) y el siguiente voltamperograma cíclico (línea roja) sobre Pt(554) en NaOH 0,1 M a distintas velocidades de barrido de potencial.  $E_{\text{ad}} = 0,1 \text{ V}$ . Reproducido con permiso de Elsevier ref. [38]

La posible difusión lenta podría deberse a que en medio alcalino el potencial del electrodo es efectivamente más negativo que en medio ácido. Esto implica que la energía de Fermi del Pt en medio alcalino (a  $\text{pH} = 13$ ) es alrededor de 0.7 eV mayor que en medio ácido a  $\text{pH} = 1$ . Por tanto, como la energía libre del CO no depende del  $\text{pH}$ , es de esperar un cambio en la forma que el CO se enlaza a la superficie del Pt. Esta idea está respaldada por cálculos teóricos donde se observó que este enlace es más fuerte a potenciales negativos, y en consecuencia, la adsorción de CO estaría favorecida en múltiples coordinaciones. También es posible explicar este efecto de la siguiente manera: a mayores potenciales negativos la influencia de la retro-donación de los electrones del metal

hacia el orbital  $2\pi^*$  del CO comienza a ser más importante, y como la interacción entre el orbital  $2\pi^*$  del CO y la banda 5d del Pt es enlazante, el CO interaccionaría con la mayoría de átomos superficiales que fueran posibles.

Pero, si los sitios más activos a la oxidación de CO (esquinas y escalones) decrecen en cantidad según tiene lugar la reacción de oxidación de CO, el efecto resultante será una aparente difusión lenta de CO sobre la terraza. En este contexto es importante destacar que el producto de la oxidación de CO es  $\text{CO}_2$ , y éste en medio alcalino reacciona rápidamente para formar carbonato. Luego, si el carbonato producido es capaz de adsorberse fuertemente sobre o cerca de los sitios más activos, producirá un bloqueo de estos sitios, impidiendo de esta forma que el CO pueda reaccionar allí. En consecuencia se producirá una disminución de los sitios más activos y será observada una aparente lenta difusión de CO hacia los sitios más activos.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha estudiado por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier la oxidación de CO en medio alcalino sobre una superficie cuasi perfecta de Pt(111) y otra con pocos defectos en la superficie de Pt(111).<sup>[47]</sup> Estos estudios confirmaron la formación de carbonato adsorbido sobre o cerca de defectos superficiales a potenciales mayores de 0,2 V. También se observó a potenciales menores de 0,2 V la coexistencia de CO adsorbido sobre la superficie de Pt(111) en múltiples estados (a través de 1, 2 y 3 átomos de Pt) con conversión entre los diferentes sitios. Este último hecho indica que las energías de los diferentes estados de adsorción son similares, lo que supondría una alta difusión de CO sobre la superficie monocristalina. Para corroborar lo anterior se realizó un estudio cinético de la oxidación de CO sobre superficies monocristalinas y escalonadas de Pt en medio alcalino. La modelización de los transitorios de corriente obtenidos, confirmó la rápida difusión de CO sobre las terrazas con orientación (111) hacia los sitios más activos de oxidación (escalón).<sup>[48]</sup>

Finalmente, por aplicación de cronoamperometría y voltamperometría cíclica sobre una superficie escalonada de Pt en medio alcalino, se observó un doble rol de los escalones a la hora de catalizar la electrooxidación de CO adsorbido.<sup>[49]</sup> El CO que se aproxima por la parte inferior de los escalones resulta ser el más reactivo, mientras que el CO adsorbido en los átomos superiores de los escalones es el menos reactivo sobre la superficie y reacciona sólo con el OH adsorbido sobre la terraza.

## Conclusiones

En este trabajo se ha expuesto de forma general el funcionamiento de las celdas de combustible, especialmente las de baja temperatura. Con el fin de abordar la problemática principal del ánodo en esta tecnología, se ha realizado y detallado un estudio sobre la oxidación de CO adsorbido en superficies escalonadas de Pt que se ha comparado con aquellos realizados en medio ácido. A modo de resumen, en las Figuras 8 y 9 se presenta el mecanismo de oxidación de CO adsorbido sobre superficies escalonadas de platino en medio ácido y alcalino.

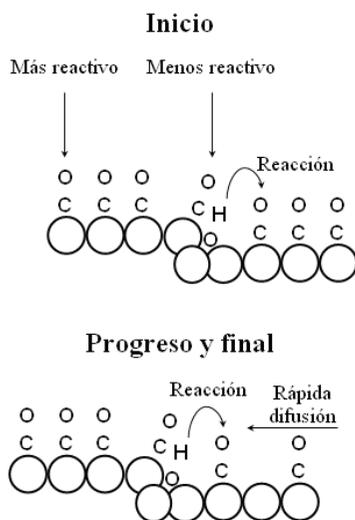


Figura 8. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de CO sobre superficies escalonadas de Pt en medio ácido.

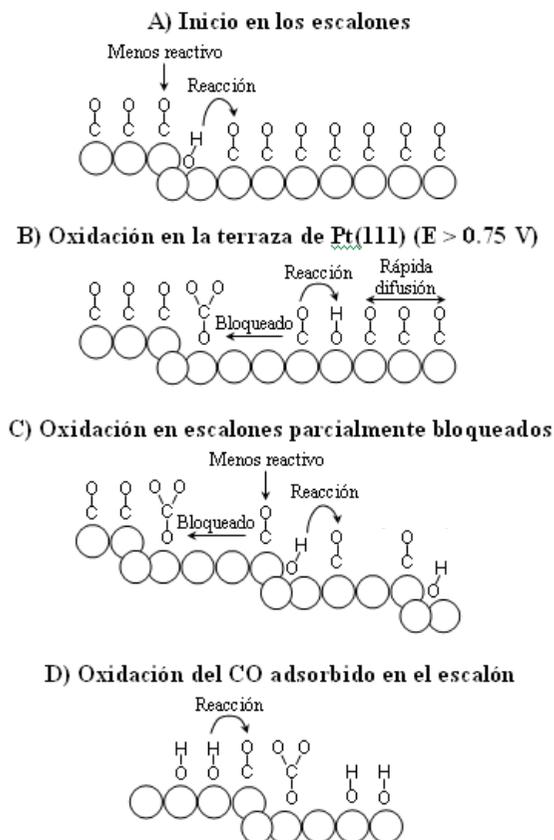


Figura 9. Representación esquemática del mecanismo de oxidación de CO sobre superficies escalonadas de Pt en medio alcalino.

### Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Organización de los Países Bajos para la Investigación Científica (NWO). G. G. desea expresar sus agradecimientos a Andrii Koverga por realizar la Figura 3 del presente trabajo.

### Bibliografía

[1] M. Jovanovic, N. Afgan, P. Radovanovic, V. Stevanovic, *Energy* **2009**, 34(5), 532–539.

- [2] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications*, Vol. 1, (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, parte 1, pp 1–43.
- [3] F. Du Melle, *J. Power Sources* **1998**, 71(1-2), 7–11.
- [4] G. García. Estudios electroquímicos sobre electro-catalizadores para uso en celdas de combustible. Universidad de La Laguna, La Laguna, 2007, pp 17–27.
- [5] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 7, pp 905–982.
- [6] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 8, pp 983–1122.
- [7] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 4, pp 763–793.
- [8] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 5, pp 795–843.
- [9] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 3, parte 3, pp 269–677.
- [10] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 3, pp 269–761.
- [11] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, *J. Power Sources* **2006**, 157(1), 128–135.
- [12] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 4, parte 6, pp 845–904.
- [13] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, 169(2), 221–238.
- [14] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* **2001**, 1(2), 133–161.
- [15] P. Costamagna, S. Srinivasan, *J. Power Sources* **2001**, 102(1-2), 242–252.
- [16] *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications*, (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker Inc., New York, **1999**, pp 843–884.
- [17] A. Heinzl, V. M. Barragán, *J. Power Sources* **1999**, 84(1), 70–74.
- [18] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 2, parte 5, p 502–519.
- [19] B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.* **2005**, 259(1-2), 10–26.
- [20] P. L. Antonucci, A. S. Aricò, P. Creti, E. Ramunni, V. Antonucci, *Solid State Ionics* **1999**, 125(1-4), 431–437.
- [21] E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, 78(3), 563–573.
- [22] J.-H. Wee, K.-Y. Lee, S. H. Kim, *J. Power Sources* **2007**, 165(2), 667–677.
- [23] X. Yu, S. Ye, *J. Power Sources* **2007**, 172(1), 145–154.
- [24] J. B. JOO, P. Kim, W. Kim, J. Yi, *J. Electroceram.* **2006**, 17, 713.
- [25] G. Sasikumar, J. W. Ihm, H. Ryu, *J. Power Sources* **2004**, 132(1-2), 11–17.

- [26] S. Lister, G. McLean, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 61–76.
- [27] A. Rodes, J. Clavilier, J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *338(1-2)*, 317–338.
- [28] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *574(2)*, 375–386.
- [29] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *487(1)*, 37–44.
- [30] J. Clavilier, K. E. Actii, M. Petit, A. Rodes, M. A. Zamakhchari, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *295(1-2)*, 333–356.
- [31] S.-G. Sun, A.-C. Chen, T.-S. Huang, J.-B. Li, Z.-W. Tian, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340(1-2)*, 213–226.
- [32] D. J. Tarnowski, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101(2)*, 253–258.
- [33] P. Gay en *Introducción al estado cristalino*. EUNIBA, Barcelona, **1977**.
- [34] H. Kita, H. Naohara, T. Nakato, S. Taguchi, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *386(1-2)*, 197–206.
- [35] *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications* (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker Inc., New York, **1999**, pp 821–841.
- [36] *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications*, (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker Inc., New York, **1999**, pp. 131–150.
- [37] S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 399–416.
- [38] X. H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **1996**, *41(5)*, 711–718.
- [39] *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals Technology and Applications* (Eds.: W. Vielstich, A. L., H. Gasteiger), Wiley, Chichester, UK, **2003**, vol. 2, parte 6, pp 601–678.
- [40] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106(50)*, 12938–12947.
- [41] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1986**, *173(2-3)*, 351–365.
- [42] S.-C. Chang, M. J. Weaver, *Surf. Sci.* **1990**, *238(1-3)*, 142–162.
- [43] S. Gilman, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 70–80.
- [44] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524–525*, 242–251.
- [45] G. García, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10(25)*, 3802–3811.
- [46] D. S. Strmcnik, D. V. Tripkovic, D. van der Vliet, K.-C. Chang, V. Komanicky, H. You, G. Karapetrov, J. P. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130(46)*, 15332–15339.
- [47] G. García, P. Rodríguez, V. Rosca, M. T. M. Koper, *Langmuir* **2009**, DOI: 10.1021/la902251.
- [48] G. García, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, DOI: 10.1039/b914013a.
- [49] G. García, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131(15)*, 5384–5385.



## VII Congreso Estructura Electrónica: Principios y Aplicaciones (ESPA) Oviedo, 29 Junio- 2 Julio 2010

La conferencia ESPA2010 se celebrará en Oviedo, entre el 29 de junio y el 2 de julio de 2010.

El congreso cubre todas las disciplinas en el campo de la Química Teórica y Computacional. Esperamos contribuciones tanto sobre aspectos teóricos y metodológicos como sobre cualquier aplicación.

La VII edición se centrará en:

- *Teoría, Métodos y Fundamentos*: Herramientas del futuro, enlace químico, computación de alto rendimiento, simulación multiscala.
- *Química Teórica y Ciencia de Materiales*: Propiedades volumétricas y superficiales, nanotecnología, química supramolecular.
- *Aplicaciones Avanzadas*: Estados excitados, dinámica, reactividad, retos en sistemas biomoleculares.

El primer plazo de registro finaliza el 15 de mayo

Visita nuestra página web, [www.espa2010.com](http://www.espa2010.com) para más información.

**Oradores confirmados** : Weitao Yang, Duke Univ.; Paul L. A. Popelier, Univ. of Manchester; Richard Needs, Cambridge Univ.; Roberto Orlando, Univ. de Turin; Lev Kantorovich, King's College; Piero Macchi, Univ. de Berna; Wolfgang Scherer, Univ. de Augsburg; Xavier Assfeld, Univ. de Nancy; Martin Schütz, Univ. de Regensburg; Víctor M. Rayón, Univ. de Valladolid; F. J. Luque, Univ. de Barcelona; Wolfgang Domcke, Univ. de Munich; Evert J. Barends, VU Univ.; Kenneth M. Merz, Univ. de Florida; Russel J. Boyd, Dalhousie Univ.

Ven a Oviedo , y disfruta no sólo del programa científico, sino también de la belleza y rico patrimonio cultural de Asturias y su capital, Oviedo.

A. Martín Pendás, Chair  
Aurora Costales, Secretary

