

## *Estudio Comparativo de la Electrooxidación de Hidrógeno sobre Oro y Platino en Medio Ácido*

Alicia von Mengershausen, Norma Almeida, Sylvia Esquenoni, Mariela Barzola, Maria Sustersic

Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias. Universidad Nacional de San Luis.  
Avda. 25 de Mayo 384. Villa Mercedes. San Luis. Argentina  
Te: 0054-2657-430980 Fax: 0054-2657-430980 Int. 372 - maria.sustersic@gmail.com

**Resumen** - En este trabajo se describe comparativamente la electrooxidación de hidrógeno sobre electrodos de platino y oro. La reacción es más rápida sobre platino que en la superficie de oro debido a que los reactivos difunden dentro del metal en el caso del oro. Este proceso se complica con el levantamiento de la reconstrucción de la superficie del plano (100) que permite la rápida penetración de los átomos de H a través de la superficie más abierta. La corriente límite de difusión se interrumpe y la corriente cae. Sobre platino la caída de corriente ocurre simultáneamente con la formación de óxido del metal. Se supone que el hidrógeno ayuda a la formación de grupos OH adsorbidos, que es la primera etapa de oxidación del metal, y se le ha llamado "óxido hidratado incipiente". La corriente comienza a caer lentamente a este potencial. A mayor potencial la corriente cae abruptamente pues la superficie se pasiva.

**Palabras Claves:** Hidrógeno, Electrooxidación, Oro, Platino, Electrolito ácido

**Abstract** - The electrooxidation of hydrogen on platinum and gold electrodes is comparatively described in this paper. The reaction is faster on platinum than on the gold surface, because the reactive diffuses inside of the gold metal. This process is complicated with the lift of surface reconstruction of the (100) plane, which allows the fast penetration of the H atoms through the more open surface. The limiting diffusion current is then discontinued and the current falls. On platinum, the current fall occurs simultaneously with the metal oxide formation. It is assumed that the hydrogen helps the adsorbed OH group formation, which is the first step of metal oxidation, and it has been called "incipient hydrous oxide". Current begins to fall slowly in this potential. At higher potential the current falls abruptly due to the surface passivation.

**Keywords:** Hydrogen, Electrooxidation, Gold, Platinum, Acid Electrolyte

### INTRODUCCIÓN

El estudio de la electrooxidación de hidrógeno es de gran importancia debido a su aplicación en pilas de combustible Oxígeno/Hidrógeno. La disolución electroquímica de oxígeno es mucho más lenta que la del hidrógeno y provee, por lo tanto, el más alto sobrepotencial en la operación de la celda (Neyerlin et al., 2007). Se sabe que el platino es el metal en el que el electrodo de hidrógeno tiene la más alta densidad de corriente de intercambio (Bagotzky et

al, 1973; Gasteiger et al., 2004; Kunitatsu et al., 2006; Markovic et al., 1997). Sin embargo la cinética del electrodo de hidrógeno, debido a su velocidad, sufre la interferencia del transporte de materia y los parámetros cinéticos obtenidos en medio ácido no son reproducibles (Markovic et al., 1996; Maruyama et al., 1998; Monterroza et al., 2006). Por otra parte, es necesario conocer el mecanismo de la reacción para dilucidar el sitio de aplicación del catalizador en medios porosos debido al alto costo del metal noble. Sobre oro el hidrógeno atómico di-

funde hacia el interior del metal y su concentración superficial es muy baja (Chao et al., 1980; Martins et al., 1987; Sustersic et al., 2008; Sustersic et al., 2010). Sobre ambos metales ocurre la reconstrucción superficial asistida por el potencial (Kolb, 1996). La reaparición de la estructura (1x1) afecta a la cinética de la reacción. Esta influencia se manifiesta en particular en el caso del oro. Sobre las superficies de ambos metales la difusión del reactivo controla la reacción en condiciones de baja presión parcial de hidrógeno (Sustersic et al., 2010); Kolb, 1996; Sustersic et al., 2002). En otras condiciones el control es mixto.

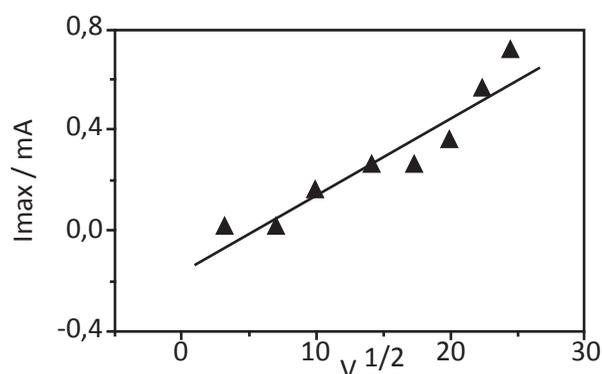
### EXPERIMENTAL

Se utiliza una celda de vidrio Pyrex con dos compartimientos. En el central se colocan el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. Éstos se construyen con oro espectroscópico o con chapas de platino de pureza 5N. La relación del área aparente entre el electrodo auxiliar y el de trabajo es de aproximadamente 40/1. Se utiliza como electrodo de referencia un electrodo reversible de hidrógeno que se coloca en el compartimiento lateral conectado al compartimiento central mediante un capilar Luggin. Los potenciales que se muestran en las figuras están referidos al ERH. El electrolito es una solución de ácido perclórico 1M preparado con reactivo analítico y desgasificado con nitrógeno de alta calidad. Para estudiar la influencia del pH en la reacción las soluciones se preparan mediante la mezcla de ácido perclórico y perclorato de litio de modo que la fuerza iónica sea constante. Como reactivo se utiliza hidrógeno de alta pureza. La presión parcial se controla mediante la mezcla del reactivo con nitrógeno y se controla el flujo de cada gas con un caudalímetro de marca Matheson. Los experimentos se realizan con un potenciostato LYP conectado con un generador de función rampa de la misma fábrica. Los voltamperogramas se registran con un registrador XY marca Allen.

### RESULTADOS Y DISCUSION

Para estudiar la electrooxidación de hidrógeno (H) se realizan barridos entre 0,075 y 1,5 V con platino y entre 0,1 a 1,7 V con oro en ausencia del

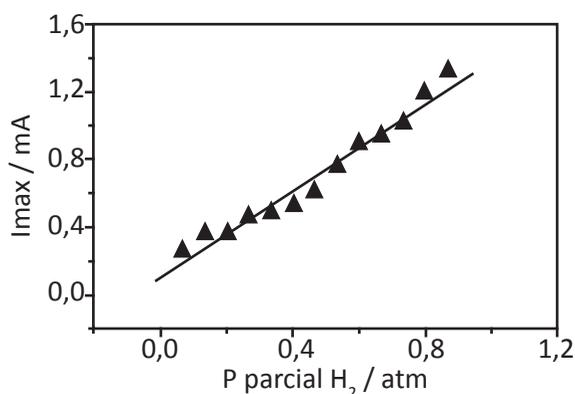
reactivo. A continuación se hace burbujear hidrógeno a una presión parcial dada durante el tiempo necesario para obtener una concentración constante de H en el electrolito (30 min). El barrido se repite con diferentes límites de potenciales para cada metal. Las variables estudiadas son la presión parcial del gas y la velocidad de barrido de potencial. Para ambos tipos de superficie la relación entre la corriente máxima y la presión parcial se ajusta aproximadamente a una recta. La linealidad entre el pico de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial se encuentra sólo a bajas presiones parciales, lo cual manifiesta un control de difusión para esas condiciones como se muestra en la Fig. 1. Para presiones parciales mayores que 0,1 atm probablemente se produce un control mixto (Sustersic et al., 2010).



**Figura 1** - Representación gráfica de la corriente límite del hidrógeno en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial. Platino. Presión parcial: 0,1 atm. Área real para Pt en Ácido Perclórico 6,33 cm<sup>2</sup>

Sobre oro la corriente cae a cero cuando se levanta la reconstrucción superficial del plano (100). Sobre el platino el hidrógeno colabora con la formación de grupos OH sobre la superficie, la corriente disminuye suavemente a potenciales mayores que 0,7 V y cae bruscamente a 0,8 V, potencial en que aparece el óxido de metal. La corriente es anódica en los registros directo e inversos para ambos metales lo que indica un fuerte desplazamiento de la reacción hacia la derecha. En el caso del Pt el intermediario es el H atómico adsorbido. Para el oro se ha postulado un catión diatómico con una carga positiva (Sustersic et al., 2008).

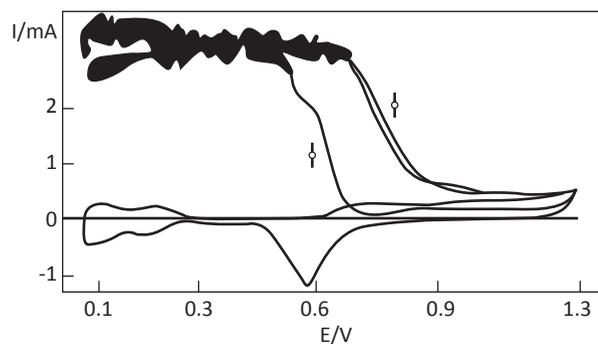
Con platino, barriendo entre 0,075 y 1,5 V a 0,1 V / s, se obtiene el perfil clásico del sistema Pt/HClO<sub>4</sub>. Puede observarse la formación de monocapas de hidrógeno y de oxígeno. Para el estudio de la reacción de oxidación de H se realiza el barrido de potenciales entre 0,075 y 0,8 V. Al principio el barrido se corre en ausencia del reactivo. Luego se burbujea H<sub>2</sub> a una presión parcial dada durante un tiempo suficiente para obtener la concentración de H<sub>2</sub> constante en la solución. Entonces se repite el mismo barrido. Se observa el mismo perfil voltamperométrico que en el blanco pero desplazado hacia arriba como si se le hubiera sumado una corriente constante. La diferencia de corriente entre los dos registros se representó frente a la presión parcial obteniendo una relación que puede ser aproximadamente ajustada a una línea recta como se muestra en la Fig. 2. Es muy evidente la gran contribución del transporte de masa sobre la velocidad de reacción.



**Figura 2** - Representación de la corriente límite del hidrógeno en función de su presión parcial. La línea recta es el ajuste lineal del conjunto de puntos experimentales. Platino. Área real para Pt en Ácido Perclórico 6,33 cm<sup>2</sup>

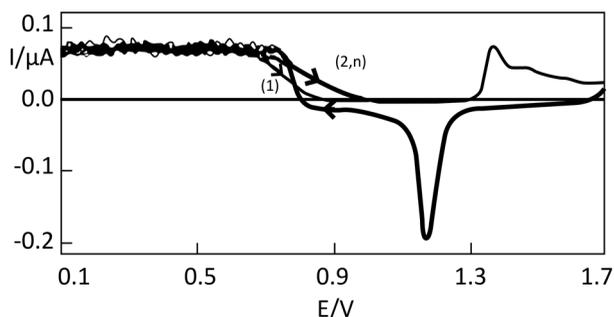
La Fig. 3 muestra los registros voltamperométricos obtenidos con platino en ácido perclórico saturado con hidrógeno gaseoso. A efectos de comparación se ha incluido el blanco (sin el reactivo). La corriente es anódica en los ciclos directos y en los inversos.

Por encima de 0,75 V la corriente es constante y presenta las fluctuaciones típicas de la interferencia por convección ya que el electrolito tenía el burbujeo del gas. A potenciales más altos que 0,75 V la



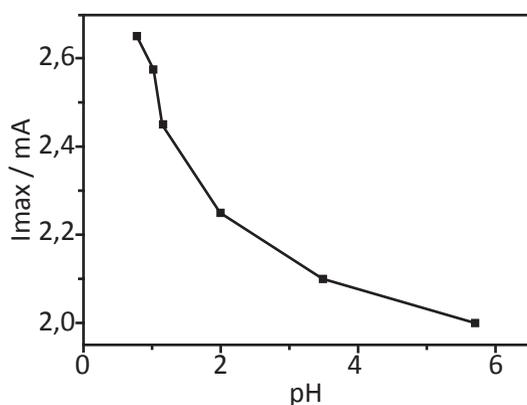
**Figura 3** - Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un electrodo de platino en una solución de ácido perclórico saturada con hidrógeno gaseoso barriendo entre 0,075 y 1,6 V. 100 mV/s. 25°C

corriente disminuye lentamente y esto se debe a la presencia de hidrógeno que colabora con la formación del óxido hidratado incipiente (Burke, 1994) que tiene lugar por la adsorción de grupos OH. A potenciales más altos el óxido de platino que se forma durante el ciclo directo no está completamente reducido y por esta razón la corriente de oxidación de hidrógeno es menor en los ciclos inversos que en los directos. Para potenciales menores que 1,1 V, en el ciclo inverso la corriente es la misma que en el ciclo directo, lo que indica que los grupos OH se han retirado de la superficie a potenciales menores que 1,1 V en el ciclo inverso. Sobre el oro (Fig. 4) la formación de óxido de metal cataliza la reacción y la corriente es mayor en el ciclo inverso que en el ciclo directo.



**Figura 4** - Voltamperogramas cíclicos obtenidos con un electrodo de oro en una solución de ácido perclórico saturada con hidrógeno gaseoso barriendo entre 0,1 y 1,7 V. 100 mV/s. 25°C

A pH más altos la corriente de reacción es menor, como se muestra en la Fig. 5.



**Figura 5** - Gráfica de la corriente límite de hidrógeno frente a pH. Platino. 25°C. Área real para Pt en Ácido Perclórico 6,33 cm<sup>2</sup>

La reducción de la corriente a medida que aumenta el pH se ha observado también en trabajos anteriores (Bagotzky and Osetrova, 1973) y muestra la participación de los iones hidrógeno en la reacción de oxidación.

### CONCLUSIONES

Para ambos electrodos y presiones parciales bajas controla la difusión. Además la reacción se desplaza fuertemente hacia la derecha.

La corriente cae abruptamente cuando se levanta la reconstrucción superficial del plano (100) de oro. Sobre platino, sin embargo, la caída de corriente coincide con la formación de óxido de metal en 0,8 V. Por encima de este potencial es evidente la contribución de la reacción bajo estudio con la formación de los diferentes óxidos de metal a través de los grupos OH adsorbidos y la oxidación de H se inhibe. El óxido de oro, por otro lado, cataliza la reacción de oxidación de H.

La presencia de H colabora con la formación de óxido de platino hidratado y colabora con otros óxidos metálicos a potenciales más altos.

Se cree que bajo las condiciones experimentales el control de la electrooxidación de hidrógeno es difusional. Sin embargo a potenciales más elevados el reactivo contribuye con la formación de óxi-

dos metálicos diferentes a través de los grupos OH adsorbidos sobre el platino y la reacción se pasiva.

### AGRADECIMIENTOS

La Universidad Nacional de San Luis apoya esta investigación. M.G. Sustersic es miembro del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

### REFERENCIAS

Neyerlin, Gu, Jorne and Gasteiger, "Study of the Exchange Current Density for the Hydrogen Oxidation and Evolution Reactions". *J. Electrochem. Soc.* 154, B631-B635V.S, (2007).

Bagotzky and Osetrova, "Investigation of Hydrogen Ionization on Platinum with the Help of Micro-Electrodes". *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 43, 233-249, (1973).

Gasteiger, Panels and Yan, "Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst". *J. of Power Sources* 127, 162-171, (2004).

Kunimatsu, Uchida, Osawa, Watanabe, "In situ infrared spectroscopic and electrochemical study of hydrogen electro-oxidation on Pt electrode in sulfuric acid". *J. of Electroanal. Chem.* 587, 299-307, (2006).

Markovic, Grgur, Ross, "Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions". *J. Phys. Chem. B* 101, 5413, (1997).

Markovic, Sarraf, Gasteiger, Ross, "Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution". *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92(20), 3719-3725, (1996).

Maruyama, Inaba, Katakura, Ogumi, Takehara, "Influence of Nafion® film on the kinetics of anodic hydrogen oxidation". *J. of Electroanal. Chem.* 447, 201-209, (1998).

Monterroza, González, Tesis: "Estudio cinético de la oxidación de hidrógeno en electrodos de polipirrol-platino". Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. Facultad de Minas. Medellín, (2006).

Chao, Costa, Parsons, "SIMS Analysis of the Distribution of Hydrogen Absorbed by Gold Electrodes during the evolution of Hydrogen". *J. Electroanal. Chem.*, 115: 31-44, (1980).

Martins, Podestá and Arvía, "Chemical Evidence of Hydrogen Sorption Processes on Potential Cycled Gold Electrodes". *Electrochim. Acta*, 32: 1013-1017, (1987).

Sustersic, Zanón, Albano, von Mengershausen, "Deposición de Hidrógeno a Subpotencial sobre Oro

Policristalino y con Orientación Preferida”. *Información Tecnológica*, 19: 49–60, (2008).

Sustersic, Almeida and von Mengershausen, “Hydrogen oxidation on gold electrode in perchloric acid solution” *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:6060-6068, (2010).

Kolb, “Reconstruction Phenomena at Metal-Elec-

trolyte Interfaces”. *Prog. Surf. Sci.*, 51:109–173, (1996).

Sustersic, Moreno, Almeida, Ipohorski, “Técnica Potenciodinámica para Cambiar la Morfología Superficial del Oro”. *Información Tecnológica*, 13: 75–80, (2002).

Burke, “Premonolayer Oxidation and its role in Electrocatalysis”. *Electrochim. Acta*, 39: 1841-1848, (1994).