

Oxidación de Hidrógeno sobre Electrodos de Oro

María G. Sustersic, Norma V. Almeida, Alicia E. von Mengershausen y Sylvia M. Esquenoni.
Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico Sociales. Universidad Nacional de San Luis. 25 de Mayo 384. 5730
Villa Mercedes (San Luis) Argentina. maria.sustersic@gmail.com

Resumen - Se estudia la oxidación de Hidrógeno sobre electrodos de oro, en una solución de ácido sulfúrico. La reacción es irreversible pues el H atómico, que aparece como intermediario de la reacción, difunde hacia el interior del metal. El reactivo se introduce de dos maneras distintas: mediante electrólisis a un potencial catódico durante tiempos diferentes y saturando la solución con el reactivo gaseoso. Durante la electrólisis los distintos planos cristalinos se reconstruyen y este hecho tiene influencia sobre la cinética de la reacción. Se muestra la influencia catalítica del óxido incipiente hidratado sobre la velocidad de la reacción. La presencia de iones sulfato conduce a un perfil voltamperométrico característico en la región de carga de doble capa. En ésta también se encuentran contribuciones farádicas que pueden distinguirse de aquéllas capacitivas. Durante el tratamiento del metal, se forma un compuesto superficial y se realiza un intento de caracterizarlo mediante FTIR.

Palabras clave: Oro; Electrodo; Ácido Sulfúrico; Hidrógeno; Oxidación

Abstract - The Hydrogen oxidation on gold electrodes in sulphuric acid solution is studied. The reaction is irreversible, since atomic H, which appears as reaction intermediate, diffuses inside of the metal. The reactive is introduced in two ways: by electrolysis at a cathodic potential during different times and saturating the solution with the gaseous reactive. During the electrolysis the different crystalline planes reconstruct and the reaction kinetics is not the same on the reconstructed plane than on the unreconstructed one. The catalytic influence of the incipient hydrous gold oxide is shown. The presence of sulfate ions leads to a characteristic profile at the double layer charge potential region, in which faradic currents can be distinguished from those capacitive contributions. During the metal treatment a surface compound is formed. An attempt has been done to characterize it by FTIR.

Key words: Gold; Electrode; Sulphuric Acid; Hydrogen; Oxidation

INTRODUCCIÓN

El Hidrógeno atómico, formado como intermediario en la reacción redox del Hidrógeno (H), difunde hacia el interior del metal. (Chao et al., 1980; Martins et al., 1987; Sustersic et al., 2008). Si el electrodo cargado con H se somete a un potencial anódico, los átomos difunden hacia la superficie, donde se oxidan. A esto se debe la irreversibilidad de la reacción de oxidación de H sobre oro. Se realizó un estudio con solución de ácido perclórico (Sustersic et al., 2010). El reactivo se generó in situ mediante electrólisis a 0,1 V. A este potencial no ocurre la reacción de evolución de H, pero el metal se carga con H. La cantidad de H adsorbido en la superficie es pequeña, pues casi todo difunde hacia el interior.

Durante la electrólisis ocurre también la reconstrucción superficial asistida por el potencial. Ésta se estudió con electrodos monocristalinos (Kolb, 1996). No obstante, es posible diferenciar la corriente de oxidación del H cargado de aquélla que surge de los cambios en la capacidad de la doble capa (CDC) originados por el levantamiento de la reconstrucción superficial (LRS) sobre electrodos policristalinos. Los picos de corriente debidos a la oxidación de H crecen con el tiempo de electrólisis a 0,1 V, pues la cantidad de H crece, mientras

que la altura de los otros picos depende del tiempo de electrólisis hasta que adquieren una altura límite (Sustersic, et al., 2008). Cuando la reconstrucción se completa, las contribuciones de corriente provenientes de los cambios en la CDC causados por el LRS de los planos adquieren una altura límite. Los potenciales en los cuales ocurre el LRS sobre electrodos policristalinos no son los mismos que aquéllos sobre los monocristales, porque el potencial de carga cero es diferente. Sin embargo los resultados de los estudios con monocristales deberían aplicarse, de algún modo, a los policristales, puesto que los electrodos reales son policristalinos. Un estado intermedio entre monocristales y policristales son los electrodos preferentemente orientados. Éstos consisten en granos, como los policristales, pero los granos tienen una orientación preferencial de acuerdo a un plano único. Se han desarrollado técnicas para obtener superficies preferentemente orientadas (Perdriel et al., 1986). Con ellas se realizó un primer intento para aplicar los resultados electroquímicos obtenidos con monocristales a los policristales (Sustersic et al., 2008). Durante el barrido de potencial en dirección anódica, la concentración del ión H^+ en la solución en las inmediaciones del electrodo crece debido a la oxidación del H cargado. Se define un pico de corriente catódica, complementario con el de oxidación. Se muestra de este modo la reversibilidad característica del electrodo de H. Sin embargo, si la solución se satura con el gas no se encuentra evidencia de haberse cargado el metal con H atómico por una adsorción disociativa. La cinética de la oxidación de H sobre oro en soluciones conteniendo aniones perclorato y sulfato se interpretó mediante un control difusional seguido de un control cinético por causa de la adsorción del anión (Smith, 1967). El papel de las diferentes estructuras superficiales que involucran superficies reconstruidas y el LRS, no ha sido tenido en cuenta hasta el momento. La difusión del H atómico hacia el interior del metal y desde el interior hacia la superficie tampoco fue tenida en cuenta. Como la cinética de la reacción depende de la estructura superficial, no puede ser la misma sobre una superficie reconstruida que sobre la superficie (1x1). Las superficies reconstruidas son más compactas y menos favorables para la reacción.

MATERIALES Y METODOS

Ambos electrodos eran de calidad 5N. La celda electroquímica consistía en un recipiente de vidrio pyrex de dos compartimentos. En uno de ellos se encontraban los electrodos de trabajo y el auxiliar, y en el otro un electrodo reversible de hidrógeno cumplía la función de electrodo de referencia. El electrodo de trabajo se pretrataba con barridos potenciodinámicos a 0,2 V/seg entre 0,1 y 1,7 V para transformar una superficie amorfa resultante del trabajado en frío (trefilado) en una superficie policristalina (Sustersic et al., 2002). La técnica aplicada era la de voltametría cíclica de barrido lento (entre 1 y 500 mV/seg). Las amplitudes de los barridos fueron entre 0,1 y un potencial anódico variable que oscilaba entre 0,5 y 1,7 V. Se controlaba la temperatura a 25 °C. Se trabajó con el electrolito saturado con H a presión atmosférica. Las determinaciones FTIR se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer, Spectrum RX1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1) Hidrógeno generado *in situ*

La Fig. 1a muestra el voltamperograma barrido entre 0,1 y 1,7 V en solución de ácido sulfúrico 0,5 M. La Fig. 1b muestra la influencia del tiempo de electrólisis, t , sobre los registros obtenidos barriendo entre 0,1 y 1,2 V con escala sensible. Éste muestra la estructura fina de la relación I/E en la región de CDC. En esa región de potencial, el registro obtenido con escala menos sensible (Fig. 1a) no muestra nada especial: solamente dos líneas paralelas originadas por la CDC. En una publicación previa, las principales características potenciodinámicas de esa región de potenciales (obtenido el registro con escala sensible) se describen en detalle (Sustersic et al., 2008). Los símbolos en negrita representan picos u ondas de corriente que aparecen en la Fig. 1a. Los cambios en la CDC producidos por la adsorción de aniones y el LRS del plano (111). Ic la desorción de aniones en el plano (111) no reconstruido. Iia la oxidación del H atómico que difunde desde el interior del metal (que se cargó a 0,1 V) sobre el plano (111) no reconstruido. Iic la deposición de H a subpotencial sobre el plano (111)

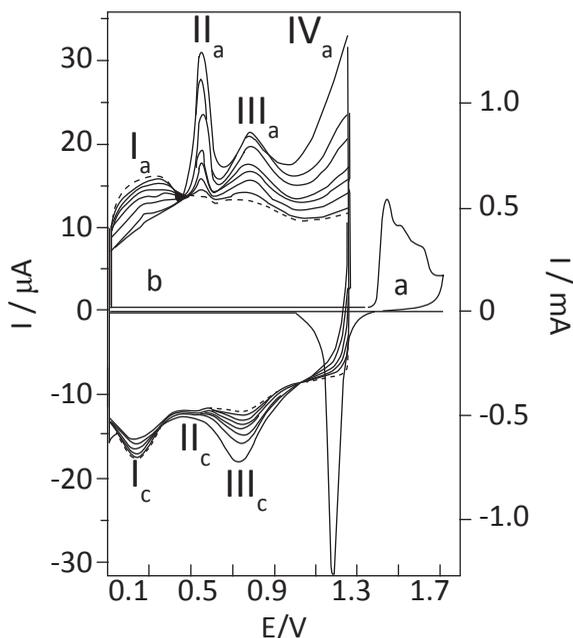


Fig. 1 - Voltamperogramas del electrodo de oro en ácido sulfúrico 0,5 M barriendo entre 0,1 y 1,7 V (a) y entre 0,1 y 1,3 V (b) en dirección anódica. Influencia del tiempo de electrólisis a 0,1 V. En la dirección de las flechas: $t = 6, 20, 40, 60, 120, 180$ y 240 min. Línea punteada: $t = 0$ min

que resulta en una pequeña cantidad de H adsorbido. LRS del plano (100) y el cambio en la CDC debido al reacomodamiento de los iones adsorbidos sobre el plano (100) no reconstruido. IIIc la desorción de aniones en el plano (100) no reconstruido y la reconstrucción parcial del plano (100) asistida por el potencial y/o la reducción del óxido incipiente hidratado. IVa) la oxidación del H atómico sobre los planos (100 y (110) (el H difunde desde el interior del meta) y la formación del óxido incipiente hidratado. IVc La reducción del ión H^+ sobre los planos (100) y (110).

El bajo potencial de esta reacción es un potencial mixto de la corrosión del oro promocionada por la reducción del ión H^+ . Como el potencial de separación de los picos IIa y IIc es muy bajo, podría concluirse que la reacción es reversible. Sin embargo, los valores absolutos de las corrientes máximas son muy diferentes. Esto ocurre porque las fuentes del reactivo son diferentes. En el caso del pico IIa, el reactivo difunde desde el interior del metal. En el caso del pico IIc el reactivo es el ion H^+ presente en el electrolito.

2) Hidrógeno disuelto en el medio

La Fig. 2 muestra un voltamperograma barrido entre 0,1 y 1,7 V a 1 mV/seg con cuatro ciclos sucesivos. Un pico de corriente anódica en 0,14 V aparece en el primer barrido. Se puede ver otro a 0,37 V. Más adelante, la corriente cae y se define un mínimo en 0,60 V. Luego vuelve a subir y se observa un máximo en 0,85 V y una corriente límite entre 0,9 y 1,2 V. Se insinúa una pequeña onda en 1,25 V y la corriente crece bruscamente en 1,35 V por causa de la oxidación del metal. En el ciclo inverso se observa el pico de corriente catódica debido a la reducción del óxido de oro en 1.23 V. La carga de reducción es menor que la de oxidación. Parte del óxido es reducido, probablemente, por el H presente en la solución. En el ciclo inverso, la corriente es anódica hasta cerca de 0,25 V y reproduce las características del ciclo directo con menores corrientes: la corriente límite y los dos máximos en 0,85 y en 0,37 V respectivamente. El máximo inicial, en 0,14 V desaparece. En los ciclos siguientes, la corriente es catódica entre 0,1 V y 0,25 V, el pico en 0,37 V disminuye con los ciclos y el pico en 0,85 V aumenta. Después del cuarto ciclo, el voltamperograma alcanza un perfil estable. El pico a 0,37 V adquiere un valor de corriente mínima, mientras que aquel situado en 0,85 V y la corriente límite que le sigue adquieren valores límites máximos.

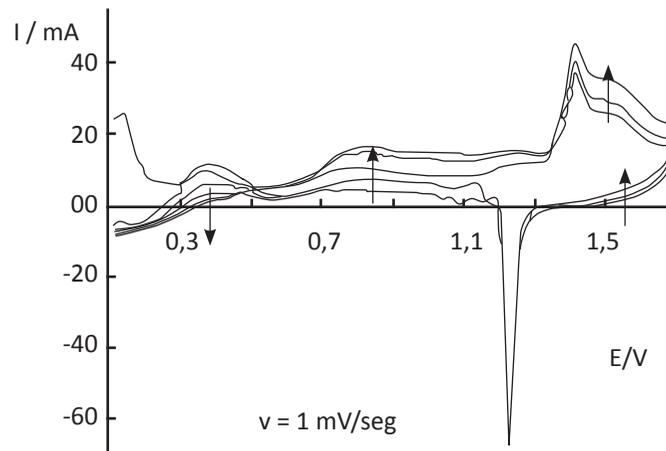


Fig. 2 - Voltamperograma barrido entre 0,1 y 1,7 V a 1 mV/seg en ácido sulfúrico 0,5 M saturado con Hidrógeno a 25°C

La Fig. 3 (voltamperograma barrido entre 0,1 y 0,5 V) muestra que los primeros ciclos directo e inverso son diferentes de los ciclos siguientes. Se observan un pico de corriente anódica en 0,17 V, una corriente mínima en 0,22 V y un máximo en 0,38 V. A medida que el potencial se aproxima a 0,5 V la corriente crece pareciendo querer definirse un pico alrededor de 0,5 V. Pero no lo logra porque el barrido se invierte. El primer ciclo inverso muestra las mismas características que el primero directo, pero con menores corrientes, en parte anódicas y en parte catódicas. En los ciclos siguientes, el primer pico anódico es mayor y se define con claridad el pico de corriente anódica en 0,17 V. También se define bien uno entre 0,28 y 0,32 V. Estas características se observan en los ciclos siguientes con disminución de la corriente.

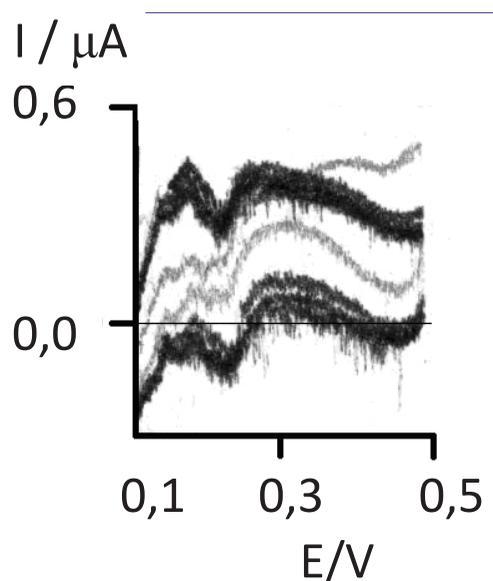


Fig. 3 - Voltamperograma de 6 ciclos sucesivos, barrido entre 0,1 y 0,5 V a 10 mV/seg en solución de ácido sulfúrico 0,5 M saturada de H. Gris: primer ciclo. Negro: ciclos siguientes

En la Fig. 4 se puede ver un voltamperograma obtenido barriendo entre 0,1 y 0,9 V a 10 mV/seg. El primer ciclo es bajo y exhibe un máximo en 0,46 V, un mínimo en 0,65 V y una onda de corriente anódica que nace en 0,75 V. El ciclo inverso presenta un máximo en 0,28 V y el siguiente ciclo directo, en 0,23 V. El hecho de alcanzar potenciales anódicos permite que la corriente en el ciclo inverso y en los siguientes ciclos sea mayor. Sin embargo, la corriente disminuye con el número de ciclos y en los ciclos inversos lo hace con mayor rapidez. Si el potencial del límite anódico alcanza mayores potenciales, el efecto catalítico es más pronunciado. El mejor efecto catalítico se logra si el límite anódico está entre 0,9 y 1,3 V. En esa región de potenciales se forma el óxido incipiente hidratado (Burke, 1994). Si el barrido llega a mayores potenciales, en los cuales se forma el óxido de oro (Florit et al., 2003), no se encuentra un efecto catalítico tan bueno. Lamentablemente, no se pudo encontrar una relación cuantitativa entre las corrientes de oxidación de H y la velocidad de barrido de potencial. El pretratamiento del electrodo tiene gran influencia sobre los voltamperogramas obtenidos. El electrodo no puede ser pretratado en presencia de H pues la superficie se inhibe completamente si se hacen barridos voltamperométricos con el electrolito saturado con H. Por ello, el H debe ser removido de la solución con burbujeo de Nitrógeno y luego se somete al electrodo a barridos cíclicos entre 0,1 y 1,7 V a 0,2 V/seg. Luego se vuelve a burbujear H hasta saturar la solución y se realiza la experiencia. Por otra parte, la disolución del metal produce superficies rugosas y lisas alternadamente. La superficie se hace muy rugosa después de una breve anodización a 2,7 V. Con este procedimiento se forma un óxido hidratado grueso (Vela et al., 1995) que se reduce con un barrido catódico dejando la superficie muy arrugada. El factor de rugosidad puede superar a 300 y la superficie aparece de color negro. Sobre esta superficie rugosa, la corriente de oxidación del H es muy grande y no hay diferencia en los potenciales de los picos que aparecen en los ciclos directo e inverso. Los perfiles potenciodinámicos son muy diferentes, porque las alturas relativas de los picos de oxidación del H y de oxidación del metal crece con la rugosidad. Cuando el área de la superficie crece como consecuencia de la disolución del metal, una gran variedad de sitios defectuosos se descubren y la reacción se acelera. Sin embargo, la corriente disminuye con los ciclos y, si la experiencia prosigue, el electrodo se inhibe completamente. Esto hace sospechar que se forma un compuesto entre el H y el oro. Smith (1967) encontró un amplio máximo de corriente en una solución de ácido sulfúrico 1M saturada de H. Después, la corriente caía bruscamente pasando por un mínimo para crecer nuevamente a medida que el barrido en dirección anódica proseguía su curso. Supuso un control cinético debido a la adsorción de aniones. Pero el máximo dependía de la velocidad de agitación de la solución. En nuestro trabajo no se encuentra dependencia de la corriente del H con la agitación. Suponemos que se trata de una corriente límite cinética debida a la adsorción de algún intermediario de la reacción, como en el caso del ácido perclórico (Sustersic et al., 2010). La adsorción de aniones también podría tener influencia, pues la reconstrucción se levanta cuando el cubrimiento por aniones es suficiente para producir ese efecto.

La superficie se reconstruye a potenciales catódicos y la reconstrucción del plano (100) se levanta en los potenciales en los cuales aparece un mínimo (0,6 – 0,75 V). Se supone que en estos potenciales el H difunde hacia adentro del metal porque cuando la superficie adquiere la estructura (1x1) los sitios superficiales se abren y la difusión hacia adentro controla la reacción con la consiguiente caída de la corriente. Cuando la concentración de H adentro y cerca de la superficie es alta, el gradiente de concentración que favorece la difusión hacia adentro se cancela y la corriente puede nuevamente crecer. El mecanismo de reacción propuesto para el H disuelto supone que el átomo de H se forma a partir del ion adsorbido (H₂⁺):



Para el caso del H atómico:

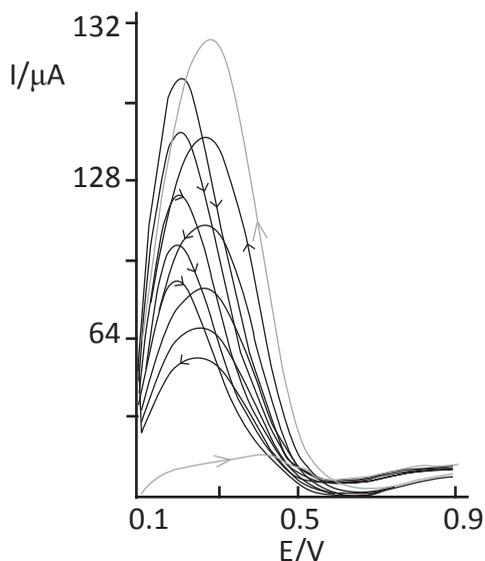


Fig. 4 - Voltamperograma obtenido barriendo entre 0.1 y 0.9 V a 10 mV/s en H_2SO_4 0.5 M saturado con H_2 a 25°C. Gris: primer ciclo. Negro: ciclos siguientes



que prosigue con las etapas 1 a 3.

C) Presencia del hidruro de oro

Para verificar la formación del hidruro de oro, el electrodo se sacó de la celda, se secó y se raspó su superficie. El polvo obtenido se mezcló con bromuro de potasio y se formó un comprimido. Los espectros FTIR se muestran en la Fig. 5, que muestra el espectro de la muestra (gris) y del oro que soportó el mismo tratamiento pero en ausencia de H_2 (negro). Una banda entre 800 y 1200 cm^{-1} se origina por la presencia del sulfato y del bisulfato adsorbidos (Parry et al., 1993). En 1500 cm^{-1} se observa una banda de origen aún no aclarado y que se encuentra en estudio. Entre 450 y 750, tenemos al mono y al dihidruro de oro (Bettelheim et al., 1996; Lester and Xuefeng, 2003).

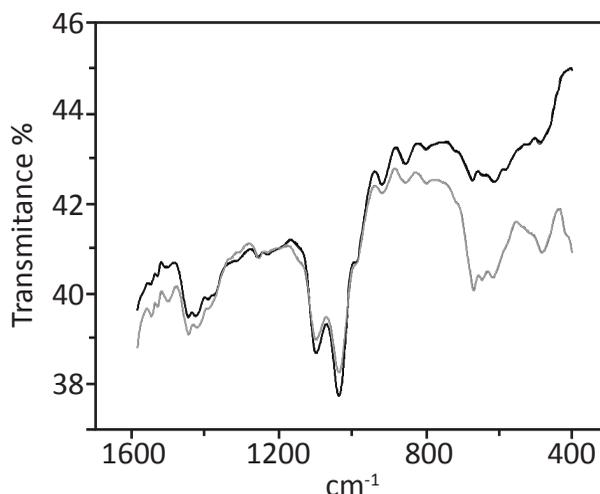


Fig. 5 - Espectro FTIR del oro tratado con barridos entre 0,1 y 1,7 V a 0,2 /seg durante 3 horas en presencia de H_2 en ácido sulfúrico 0,5 M (gris) y el mismo tratado en ausencia de H_2 (negro)

CONCLUSIONES

Los resultados comparados con aquéllos obtenidos en un estudio similar en ácido perclórico, muestra diferencias en la región de potenciales de CDC por causa de la diferencia en la adsorbabilidad de los iones sulfato comparada con la de los iones perclorato. En ambos electrolitos la reacción es irreversible porque el H atómico, que aparece como intermediario en las reacciones catódica y anódica, difunde hacia el interior del metal. Durante la electrólisis en 0,1 V, los diferentes planos cristalinos sufren una reconstrucción asistida por el potencial y este hecho influye en la cinética de la reacción, ya que la reconstrucción se levanta cuando la concentración superficial de aniones es suficiente. Se muestra la influencia catalítica del óxido de oro incipiente hidratado. Se forman hidruros de oro durante el tratamiento cíclico del electrodo y se los caracteriza con FTIR.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fué subsidiado por la FICES y la UNSL. M.G. Sustersic es miembro de la carrera de investigador del CONICET. Se agradece a la Dra. Comelli haber facilitado el uso del equipo de FTIR.

REFERENCIAS

- Schmid "Hydrogen Overvoltage on Gold". *Electrochim Acta*; 12:449–59. 1967. hao, 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.
- Florit, Martins, Arvía "The Influence of the Solution Composition on the O-Electroadsorption on gold in acid electrolytes. *J. Electroanal. Chem.*, 151, 209-226,1983.
- Perdriel, Arvía, Ipohorski. "Electrochemical Face-ting of Polycrystalline Gold in 1 M Sulphuric Acid". *J Electroanal Chem*; 215 317–29. 1986.
- Martins, Podestá and Arvía. "Chemical Evidence of Hydrogen Sorption Processes on Potential Cycled Gold Electrodes" *Electrochim. Acta*, 32, 1987, 1013-1017.
- Parry, Samant, Seki, Philpott. "In situ Fourier Transform Infrared Spectroelectrochemical Study of Bisulfate and Sulfate Adsorption on Gold, with and Without the Underpotential Deposition of copper" *Langmuir*, 9: 1878-1887; 1993.
- Burke. "Premonolayer Oxidation and its role in Electrocatalysis" *Electrochim. Acta* 39, 1841-1848. 1994.
- Vela, Marchiano, Salvarezza y Arvía. "Growth of Columnar Gold Electrodes by Electroreducing Hydrous Gold Oxide Layers: Kinetics and Mechanistic Interpretation" *J. of Electroanal. Chem.*388, 133-141. 1995.
- Kolb. "Reconstruction Phenomena at Metal-Electrolyte 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.
- Lester and Wang. "Infrared Spectra and Structures of the Stable CuH_2^- , AgH_2^- , AuH_2^- , and AuH_4^- , Anions and the AuH_2 Molecule" *J. Am. Chem. Soc.* 125, , 11751-11760. 2003.
- Sustersic, Zanon, 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. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35; 6063-6068. 2010.