



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

**“ESTUDIO DE LA REACCION ELECTRODICA DEL
OXIGENO EN MEDIO ACIDO EN EL SISTEMA -
Pd - Au”**

T E S I S

Que para obtener el Título de
INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

JOSE LUIS JURY VENEGAS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I INTRODUCCION	3
I.1 Introducción	3
I.2 Diagrama de estabilidad del agua	8
CAPITULO II REVISION BIBLIOGRAFICA Y FUNDAMENTOS	
TEORICOS	9
II.1 Características de electrosorción	9
II.1.1 Estudio experimental de la adsorción en electroquímica	11
II.2 Ecuación de Butler-Volmer	15
II.2.1 Significado de j_0	17
II.2.2 Significado de "b" en reacciones simples	19
II.2.3 Cálculo teórico de la pendiente de Tafel	19
II.3 Evolución de oxígeno en oro	21
II.3.1 Evolución de oxígeno en paladio	22
II.4 Sistema Pd-Au	24
CAPITULO III METODO EXPERIMENTAL	30
CAPITULO IV RESULTADOS EXPERIMENTALES	32
IV.1 Producción de soluciones sólidas Pd-Au	32
IV.2 Obtención de curvas intensidad-potencial	39
A.- Voltametría cíclica	39
B.- Metodo experimental	44

IV.2.1 Análisis de las curvas intensidad- potencial	67
IV.3 Obtención de los diagramas de Tafel	69
IV.3.1 Análisis de los diagramas de Tafel	105
CAPITULO V DISCUSION DE RESULTADOS	107
V.1 Electroodos de metales puros. Caracte- rísticas de electrosorción de oxígeno	107
V.1.1 El proceso anódico	109
V.1.2 El proceso catódico	111
V.2 Reacción de formación de oxígeno	112
V.3 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 43% en peso de Au. En HClO ₄ 1M	114
V.3.1 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 43% en peso de Au. Solución de H ₂ SO ₄ 1M	118
V.4 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 81% en peso de Au. Solución de HClO ₄ 1M.	119
V.4.1 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 81% en peso de Au. Solución de H ₂ SO ₄ 1M	121
CAPITULO VI CONCLUSIONES	122
VI.1 Sugerencias para la continuación de este trabajo	123
CAPITULO VII BIBLIOGRAFIA	124

CAPITULO I - INTRODUCCION

I.1 Introducci3n (1)

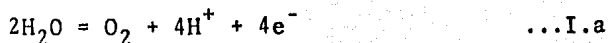
El ox3geno forma parte de un serie de procesos electroqu3micos de inter3s te3rico y de extensa aplicaci3n t3cnica. Por ejemplo, la reacci3n de formaci3n an3dica de ox3geno (que representa una de las principales producciones electroqu3micas de gases), la reducci3n cat3dica del ox3geno en sistemas de conversi3n de energ3a y los muchos procesos de naturaleza electroqu3mica, en los que interviene el ox3geno puro o formando parte del aire, como en la corrosi3n de los metales.

Las reacciones electr3dicas del ox3geno se realizan de varias maneras, dependiendo de las condiciones experimentales en que se desarrollan, entre las que hay que destacar las caracter3sticas del material del electrodo y la composici3n de la soluci3n. En la zona an3dica, donde se forma ox3geno, aparecen modificaciones

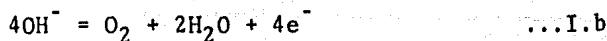
substanciales en la superficie del electrodo, como la formación -- de capas de óxido y en la zona catódica donde se reduce el oxígeno, tienen lugar reacciones paralelas, como la formación de peróxido de hidrógeno. Todo ello complica extraordinariamente la interpretación de los resultados e implica de un buen número de etapas y de intermediarios de reacción que dificultan el análisis cinético del proceso y enmascaran el significado de su mecanismo. A esto, debe añadirse que el mecanismo de desprendimiento de oxígeno involucra cuatro electrones, y esto hace que el número de etapas a considerar sea muy grande. Otro problema que presenta la reacción del oxígeno es debido a su gran irreversibilidad, ya que depende mucho del estado superficial del sustrato sobre el cual ésta se lleva a cabo.

El potencial de equilibrio del electrodo de oxígeno es difícil de alcanzar, pero su valor se puede establecer por cálculo teórico o por extrapolación gráfica de las líneas correspondientes a las relaciones potencial-densidad de corriente anódica y catódica.

Las reacciones del electrodo son las siguientes:

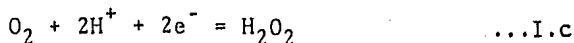


en medio ácido, y:

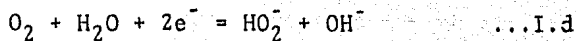


en medio alcalino. Los potenciales de equilibrio calculados son --

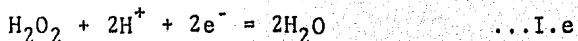
respectivamente 1.229 y 0.401 Volts, medidos frente al electrodo normal de hidrógeno (ENH). En condiciones catódicas, raramente se observan estos procesos, excepto a densidades de corrientes muy bajas. Más bien tienen lugar las reacciones:



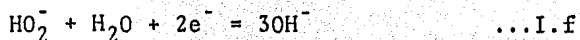
en disoluciones ácidas, y:



en medio básico, con potenciales de equilibrio de 0.682 y -0.07 Volts, frente al ENH. Además:



en medio ácido, y:



en medio básico, y con potenciales de equilibrio de 1.776 y 0.878 Volts, frente al ENH.

La tendencia de los metales a disolverse o a recubrirse de capas de óxido bajo la acción de un potencial anódico, restringe considerablemente su posible empleo como ánodos en la reacción de formación de oxígeno. Por esta razón los materiales utilizados en disoluciones ácidas quedan limitados a los metales no

bles, algunas aleaciones y determinados óxidos. Por lo anteriormente expuesto en este trabajo se utilizaron dos metales nobles, como lo son el oro y el paladio.

En un trabajo anterior (2), se estudió la actividad electrocatalítica frente a la reacción de formación de oxígeno de electrodos formados por la deposición de películas de oro sobre sustratos de paladio, utilizando la técnica de deposición al vacío (Sputtering), comparándolas con la de los metales individuales puros. En base a estos resultados, se pretende estudiar el mismo proceso, pero con electrodos formados con soluciones sólidas de paladio y oro de diferente composición, con el objeto de determinar la posible influencia de la composición del electrodo en las propiedades electrocatalíticas.

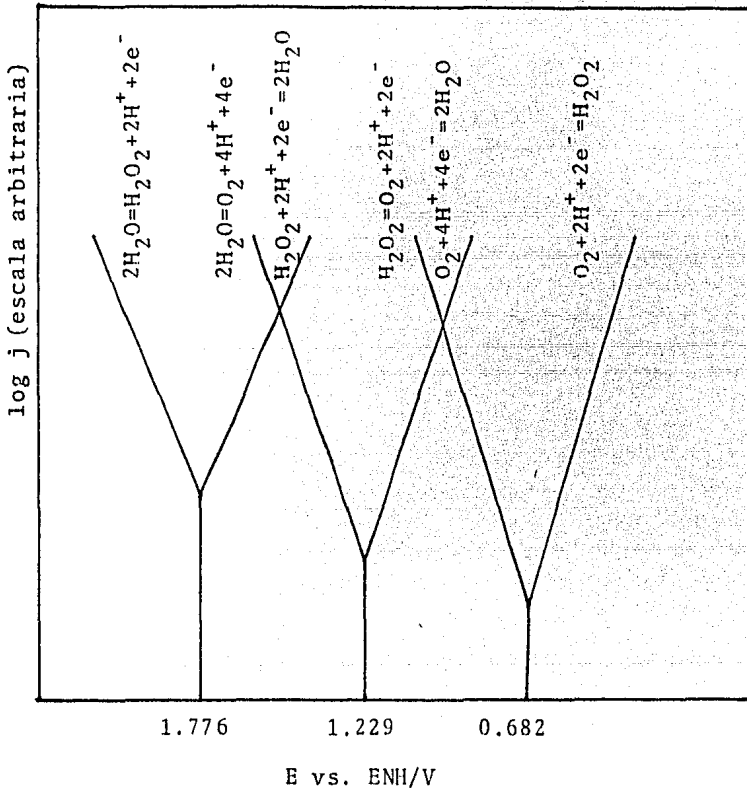
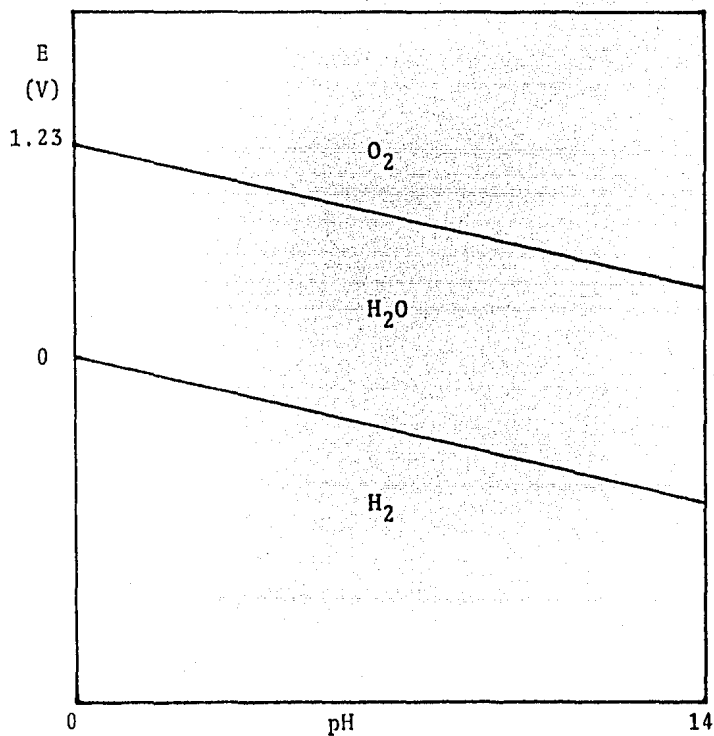


Fig.I.A.1 Representación esquemática de las relaciones entre el potencial y las corrientes anódica y catódica para los procesos electroquímicos del oxígeno y del peróxido de hidrógeno.

I.2 Diagrama de estabilidad del agua.



Para H_2 :

$$E = -0.059\text{pH}$$

Para H_2O :

$$E = 1.23 - 0.059\text{pH}$$

CAPITULO II - REVISION BIBLIOGRAFICA

Y

FUNDAMENTOS TEORICOS.

II.1 Características de Electrosorción. (3)

La mayoría de los estudios de los procesos de quimisorción en electroquímica se efectúan sobre los metales nobles, por lo que su utilización es muy importante en este campo. Las razones que avalan lo anterior van desde el hecho de que se disuelven difícilmente en condiciones anódicas, a la posibilidad que presentan de quimisorber especies intermedias formadas en el transcurso de una reacción. Ello, los hace muy útiles en diferentes campos de la electroquímica, como pueden ser: electrosíntesis, química electroanalítica, electrocatalísis, etc.

Además, los metales nobles son muy utilizados en los estudios de electroquímica fundamental para el estudio de los fenómenos superficiales. El interés despertado por las celdas de com-

bustible y recientemente por los problemas de conversión de energía, se traduce en un desarrollo cada vez más importante y necesario de estudiar las bases fundamentales de la interfase metal no ble-solución acuosa.

Los metales nobles interactúan con el agua para dar -- compuestos superficiales que contienen hidrógeno y oxígeno. Es -- pues evidente que es necesario, si se quiere comprender el meca-- nismo de un proceso superficial en una solución acuosa, tener un conocimiento profundo del mecanismo de adsorción del hidrógeno y del oxígeno sobre estos metales.

Con respecto a los métodos físico-químicos y físicos -- empleados para el estudio y la caracterización de una interfase- electrodo-solución, los métodos eléctricos permiten obtener la si guiente información:

a) Obteniendo un voltamograma, o sea una curva corriente-poten-- cial (ver capítulo IV), se pueden medir densidades de corriente -- muy débiles y por tanto apreciar grados de recubrimiento muy pe-- queños.

b) Las técnicas de preparación de las superficies permiten obte-- ner superficies limpias y bien definidas.

c) Un montaje básico en electroquímica es por lo general sencii-- llo y permite, por la posibilidad de pequeñas variaciones de po-- tencial, obtener con facilidad:

1) Variaciones importantes del campo eléctrico en la interfase -- electrodo-solución (una diferencia de potencial de 100 mV. en la interfase corresponde a un campo eléctrico del orden de 10^6 V.-- cm.⁻¹).

2) Variaciones importantes y rápidas de la presión parcial de un gas. Por ejemplo, en el caso de la descarga de H_2 , utilizando la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]}{(P_{H_2})^{1/2}} \quad \dots \text{Ec. II.a}$$

puede verse que una variación del potencial del electrodo de --- 120 mV. puede traducirse en una variación de la presión parcial del hidrógeno de 10^4 . Si a esto se añade que los barridos de potencial de un electrodo se hacen a velocidades comprendidas entre algunos mV/seg. y algunas centenas de Volts/seg., se puede -- ver que se pueden obtener estas variaciones de presiones parciales en algunos milisegundos.

II.1.1 Estudio experimental de la adsorción en electroquímica.

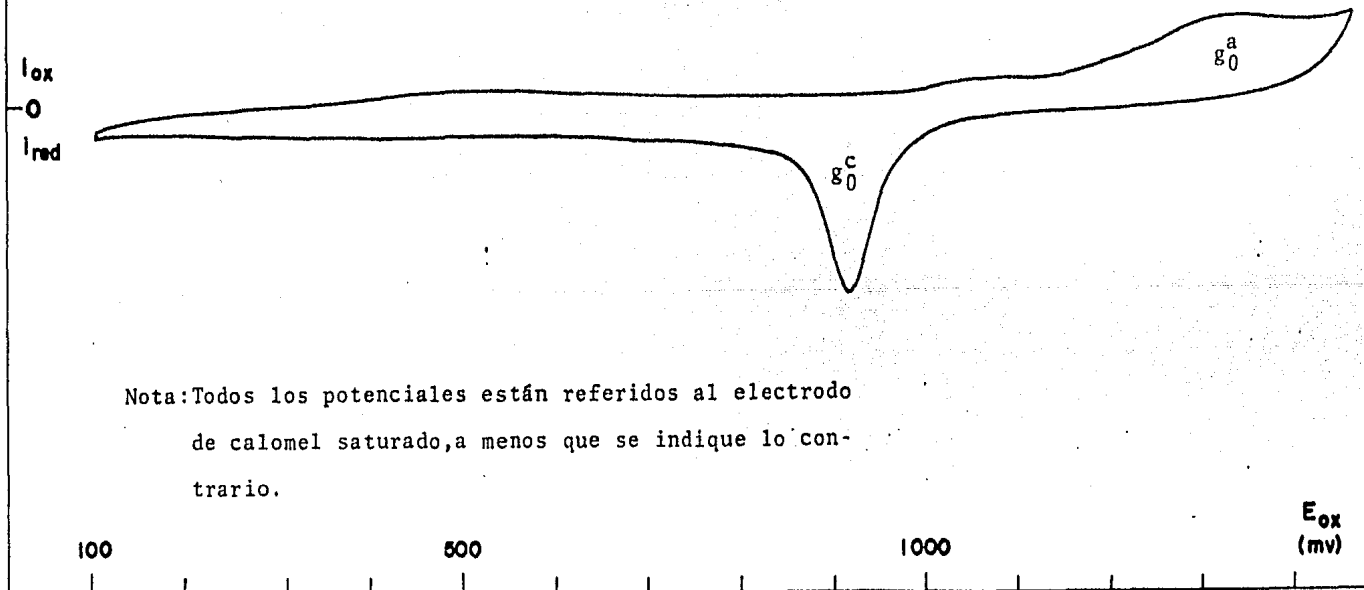
El método más utilizado actualmente consiste en hacer variar linealmente la polarización del electrodo estudiado con el tiempo, registrando la curva intensidad de corriente-potencial. Se obtienen así los llamados voltamogramas, la morfología de los cuales varía con el metal utilizado (figs. II.A.1 y II.A.2).

En las curvas de las figuras II.A.1 y II.A.2, g_o^a y g_o^c corresponden a la cantidad de electricidad necesaria para la adsorción y la desorción del oxígeno respectivamente. La zona donde existe una corriente débil es la llamada zona de la doble capa y es aquella región en la cual la corriente es de carácter capacitivo y no corresponde a ninguna reacción de transferencia.

Hay que señalar que el voltamograma constituye una es-

Fig.II.A.1 Voltamograma de Au, en H_2SO_4 1 M.

Velocidad de barrido: $40 \text{ mV} \cdot \text{seg}^{-1}$.



Nota: Todos los potenciales están referidos al electrodo de calomel saturado, a menos que se indique lo contrario.

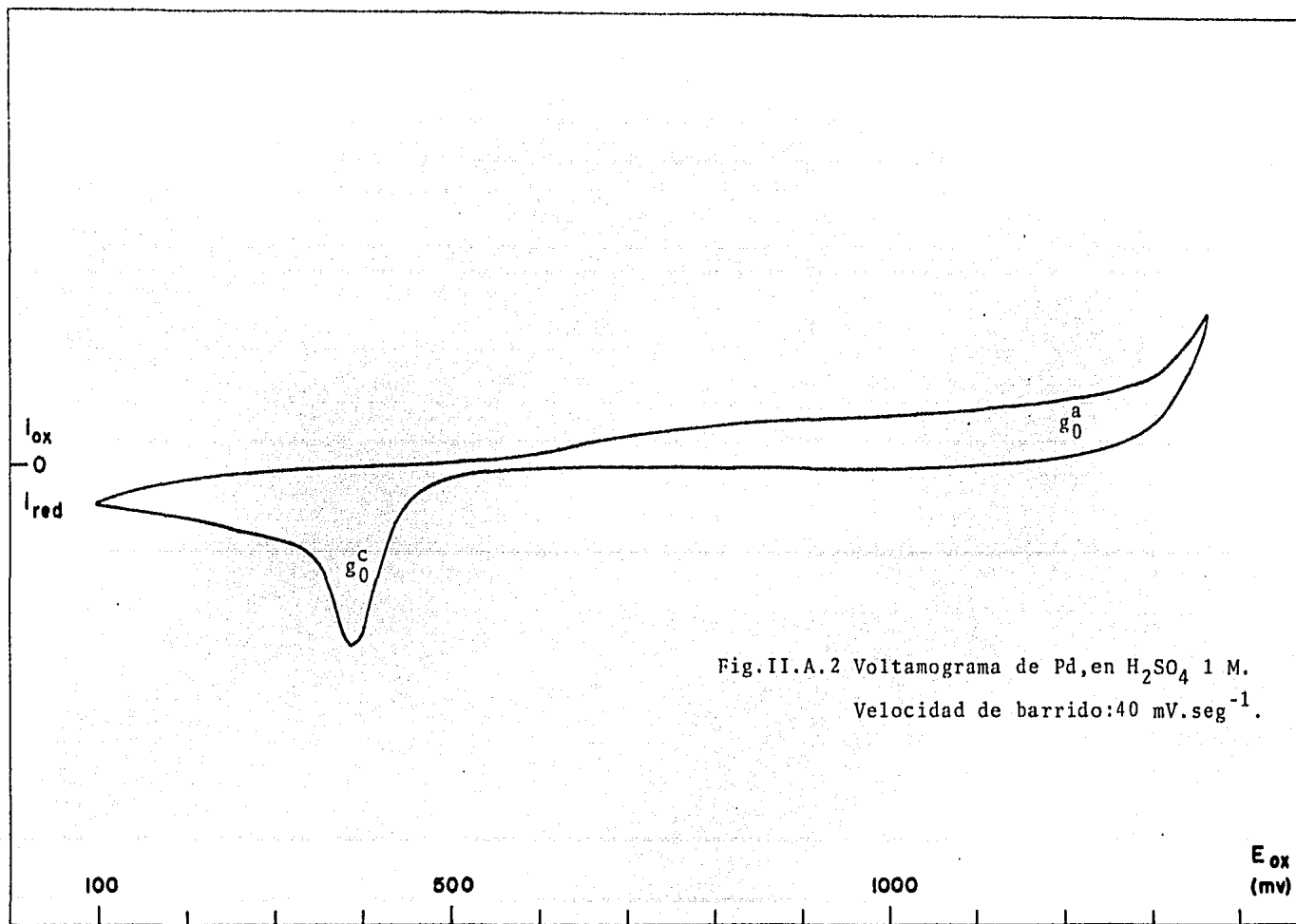
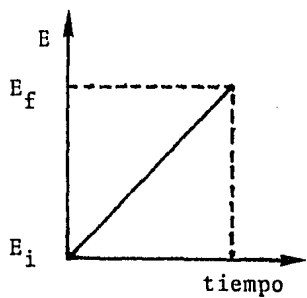
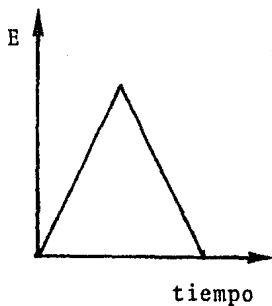


Fig.II.A.2 Voltamograma de Pd, en H₂SO₄ 1 M.

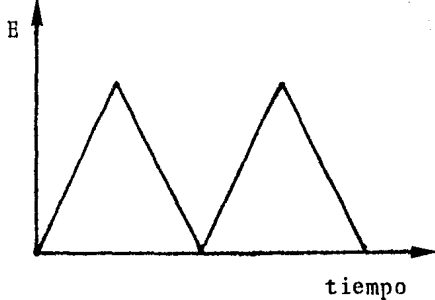
Velocidad de barrido: 40 mV.seg⁻¹.



a) Lineal.



b) Triangular.



c) Triangular continuo.

Fig. II.A.3 Diferentes programas potencial-tiempo

pecie de "espectro" de identidad, en tanto que la morfología es característica del electrodo utilizado.

Para un metal dado, se debería de encontrar $g_o^a = g_o^c$, en el caso de que las cantidades de electricidad correspondieran -- efectivamente a la adsorción y desorción del oxígeno. De hecho, en la mayoría de los casos se encuentra $g_o^a \geq g_o^c$. Para explicar la diferencia $g_o^a - g_o^c$, se puede pensar en alguna de las siguientes interpretaciones:

- .- Oxidación de impurezas existentes en la disolución, durante el proceso de adsorción del oxígeno.
- .- Disolución anódica del metal.
- .- Desorción incompleta del oxígeno.

II.2 Ecuación de Butler-Volmer. (4,5,6,7,8)

La deducción de la ecuación de Butler-Volmer para una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga, en base al tratamiento clásico de la teoría de las velocidades absolutas, está ampliamente desarrollado en la bibliografía.

La ecuación de Butler-Volmer ya desarrollada para una reacción monoeléctrica tiene la siguiente forma:

$$j = j_o \left[\exp\left(\frac{-\beta F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\beta) F \eta}{RT}\right) \right] \dots \text{Ec. II. b}$$

en donde:

j = Densidad de corriente.

j_o = Densidad de corriente de intercambio (en el poten--

cial de equilibrio).

F = Constante de Faraday.

η = Sobrepotencial.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura en $^{\circ}K$.

β = Factor de simetría.

Esta ecuación representa la relación entre la velocidad de un proceso electroquímico y el sobrepotencial aplicado en una reacción simple controlada únicamente por transferencia de carga, y encierra la contribución de cada corriente (anódica y catódica) a la corriente total.

Cuando $|\eta| < RT/F$, al desarrollar los exponenciales pueden tomarse sólo los primeros términos, con lo que la ecuación II.b toma la siguiente forma:

$$j = j_0 \frac{F}{RT} \eta \quad \dots \text{Ec. II.c}$$

Para sobrepotenciales mayores de 100 mV., que es el caso que nos interesa, donde $|\eta| \gg \frac{RT}{\beta F}$ o $|\eta| \gg \frac{RT}{(1-\beta)F}$, es posible desprestigiar una de las corrientes frente a la otra. Por ejemplo, a sobrepotenciales catódicos muy altos (muy negativos), la reacción anódica afecta poco a la corriente ($j_{\text{Red}} \gg j_{\text{Ox}}$) y a la inversa para el caso de sobrepotenciales anódicos altos (muy positivos) la reacción catódica es poco importante como para poder afectar a la corriente ($j_{\text{Ox}} \gg j_{\text{Red}}$).

En base a lo anteriormente mencionado es posible obtener

ner las siguientes ecuaciones, para las reacciones:

$$\text{catódica } \eta = \frac{2.303 RT}{\beta F} \log j_0 - \frac{2.303}{\beta F} \log j \quad \dots \text{Ec. II. c.1}$$

$$\text{anódica } \eta = \frac{-2.303 RT}{(1-\beta)F} \log j_0 + \frac{2.303}{(1-\beta)F} \log j \quad \dots \text{Ec. II. c.2}$$

en forma general se puede escribir:

$$\eta = a + b \log j \quad \dots \text{Ec. II. d}$$

y esta expresión es conocida como la ecuación de Tafel. El signo positivo corresponde a la reacción de oxidación y el signo negativo se refiere a la reacción de reducción. Esta expresión pone de relieve que a altos sobrepotenciales (> 200 mV.), existe una relación lineal entre el sobrepotencial aplicado y el logaritmo de la densidad de corriente, con una pendiente "b", y una ordenada al origen "a". En la figura II.B.1, se aprecia claramente lo mencionado con anterioridad.

Las principales aplicaciones de la ecuación de Tafel y sus diagramas respectivos son:

- a) Evaluación de parámetros cinéticos.
- b) Obtención de la pendiente de Tafel, con la posible predicción del mecanismo de la reacción en estudio.

II.2.1 Significado de j_0 .

Butler ha sugerido que las corrientes individuales de

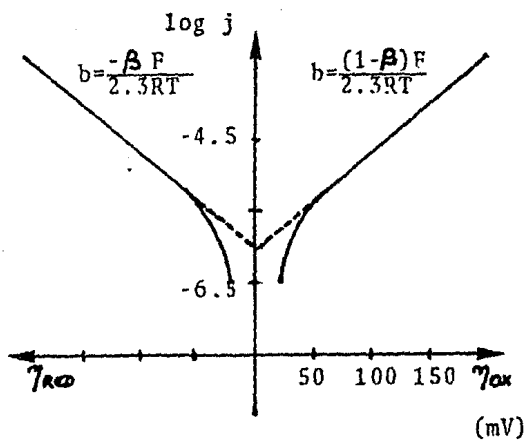
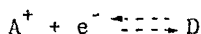


Fig.II.B.1 Representación de la ecuación de Tafel (ramas catódica y anódica), con $n=1$; $\beta=0.5$; $T=298^{\circ}K$; $j_0=10^{-6}A.cm^{-2}$

electronación y deelectronación, en el equilibrio, pueden ser designadas por un mismo término. Así esta magnitud es designada "densidad de corriente de intercambio", j_0 . Este, es un valor particular dependiente de la densidad de corriente, es el valor en el equilibrio. Para un proceso del tipo:



tenemos:

$$j_0 = \bar{j} = \bar{F}k_c C_A \times e^{-\beta F \Delta \phi_e / RT} = \bar{j} = \bar{F}k_c C_D \times e^{(1-\beta) F \Delta \phi_e / RT}$$

La densidad de corriente de intercambio refleja las propiedades cinéticas de sistemas interfaciales particulares y así puede variar de una reacción a otra, y de un material de electrodo a otro por algunos ordenes de magnitud.

II.2.2 Significado de "b" en reacciones simples.

De las pendientes de Tafel se obtiene β , llamado factor de simetría, el cual da una idea de la fracción del potencial aplicado utilizado para favorecer la reacción en un sentido. Este factor está asociado al cambio de las pendientes relativas en el punto máximo de la barrera de energía al aplicarle una diferencia de potencial entre el metal y la solución. Por lo general $\beta = 0.5$.

II.2.3 Cálculo teórico de la pendiente de Tafel.

A continuación se ilustra un ejemplo para el cálculo de una pendiente de Tafel teórica. Se sabe que: (8)

$$b = \frac{2.303 (\Delta RT/F)}{\beta (n - \bar{n}) + \bar{n}} \quad \dots \text{Ec. II.e}$$

donde :

Δ = Número estequiométrico (N° de veces que una etapa dada tiene lugar en la reacción global)

R = Constante de los gases = 8.31 Joules/ $^{\circ}$ K mol = 8.31 C.V./ $^{\circ}$ K mol.

T = Temperatura en $^{\circ}$ K.

F = 96500 C.

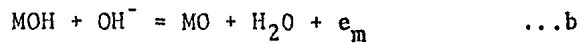
β = Factor de simetría = 0.5

n = Número total de electrones transferidos.

\bar{n} = Número de electrones transferidos después del paso controlante de la velocidad de reacción.

\bar{n} = Número de electrones transferidos antes del paso controlante de la velocidad de reacción.

Para el ejemplo se considerará la reacción de formación del oxígeno, descrito por las siguientes etapas:



A continuación se enlistan los valores de los parámetros relevantes y la pendiente de Tafel calculada en base a la ecuación II.e, considerando a cada etapa como la determinante de la velocidad de reacción. En la reacción global se transfieren 4 electrones, $n = 4$, y se considerará $\beta = 0.5$.

Paso controlante de la velocidad de reacción.

	\bar{n}	\bar{n}	Δ	b
a	0	2	2	$2.3(2RT/F)=120$ mV.

$$b \quad 2 \quad 0 \quad 2 \quad 2.3(2RT/3F)=40 \text{ mV.}$$

$$c \quad 4 \quad 0 \quad 1 \quad 2.3(RT/4F)=15 \text{ mV.}$$

Secuencia de cálculo para el caso "a" :

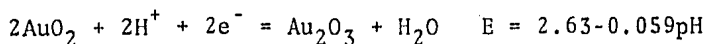
$$b = \frac{2.303(2RT/F)}{0.5(4-0-2)+0} = \frac{2.303(2RT/F)}{1} = 2.303(2RT/F)$$

Sustituyendo tenemos que:

$$b = \frac{2.303(2(8.31 \text{ C.V.}/^{\circ}\text{K mol})(298^{\circ}\text{K}))}{96500 \text{ C.mol}} = 0.120 \text{ Volts}$$

II.3 Evolución de oxígeno en oro.

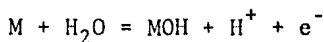
En los ánodos de oro, el desprendimiento de oxígeno --- sólo tiene lugar a altos sobrepotenciales, 0.75 Volts a 10^{-6} A. --- cm^{-2} . Algunos autores han reportado una única región de Tafel en medio ácido (9,10), de pendiente 45 mV./década. Sin embargo Tsinman (11), encontró una pendiente del orden de 60 mV./década. Gamboa et.al. (12) reportaron una pendiente de 125.1 mV./década, a - altos sobrepotenciales, en disolución de H_2SO_4 1M. Este alto sobre potencial lo atribuyen a la gran estabilidad del estado de oxidación III, del Au_2O_3 supuestamente formado sobre el electrodo, -- unido a la dificultad de generar anódicamente el siguiente estado de oxidación, IV. Termodinámicamente el potencial de equilibrio es: (13)



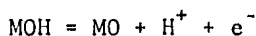
El desarrollo de AuO_2 sobre la capa de Au_2O_3 a potenciales próximos a los 2.0 Volts puede contribuir al incremento - en la cantidad de dicho óxido, debido a cambios en la estequiometría superficial.

En medio básico se reportan dos regiones de Tafel (11, 14,15). A bajas densidades de corriente, las pendientes observadas son parecidas a las obtenidas en medio ácido, sin embargo a densidades de corriente de 3×10^{-3} A.cm⁻², y sobrepotenciales de 0.5 Volts, se observa una pendiente de Tafel mucho mayor, de aproximadamente 240 mV./década.

Mc. Donald y Conway (15), han propuesto una teoría para explicar la evolución de oxígeno sobre oro, tanto en medio ácido-como básico, en términos de una descarga primaria de moléculas de agua de acuerdo con la reacción:

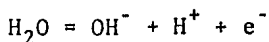


siendo la etapa determinante de la velocidad de reacción:



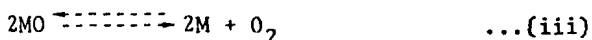
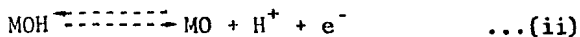
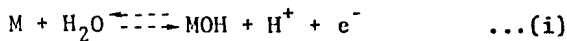
II.3.1 Evolución de oxígeno en paladio.

La reacción de evolución de oxígeno en paladio, no ha recibido mucha atención hasta la fecha. De acuerdo a Mc. Donald y Conway (15) se encontraron, bajo condiciones galvanostáticas, pendientes de Tafel cercanas a 118 mV./década en la región de sobrepotenciales entre 0.70 y 0.85 Volts. Estos resultados están de acuerdo a los encontrados por Gamboa et.al. (12), cuya pendiente experimental fue de 97.3 mV./década. Entonces, puede suponerse un mecanismo en donde la primera etapa y determinante de la velocidad de reacción sería la descarga de moléculas de agua, sobre la superficie ya recubierta de óxido, para producir radicales hidróxilos, de acuerdo a:

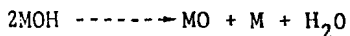


siendo ésta la etapa inicial para la evolución de oxígeno en me-

dio ácido, que corresponde al siguiente mecanismo propuesto por Gamboa et.al. (12), de acuerdo a las pendientes experimentales obtenidas de 97.3 mV./década y 125.1 mV./década, para el paladio y oro respectivamente:

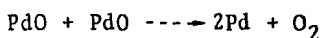
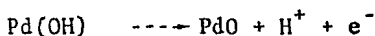
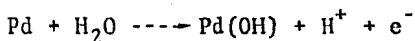


La reacción de formación de MO podría también pensarse como resultado de un proceso de dismutación del tipo:



aunque ello conllevaría que la primera etapa (i), debería de producirse cuatro veces para que tuviera lugar la reacción global.

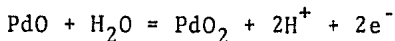
La evolución de oxígeno sobre el paladio podría seguir las siguientes etapas, tal como fue propuesta por Genescá y Victori (16), para bajos sobrepotenciales:



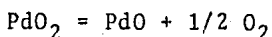
En el trabajo de Gamboa et.al. (12), se reportó una segunda región de Tafel, para la zona de altos sobrepotenciales. La pendiente encontrada fue de 300 mV./década, la presencia de esta segunda pendiente podría estar relacionado con un cambio de mecanismo de reacción. Sin embargo, el alto valor de esta pendiente debe de estar relacionada con la formación de los óxidos superiores del Pd, PdO₂ y PdO₃, responsables de la pasivación y que llevan a la formación de películas de óxido de un espesor conside-

rable (16).

Una ruta que tiene en cuenta la descomposición del óxido, para la reacción de formación de oxígeno:



es:



y ha sido sugerida por Hoare (17). La ruta para la formación de oxígeno en este caso es muy similar a la del platino.

II.4 Sistema Pd-Au.

Acerca de este sistema se han realizado con anterioridad dos trabajos (2,18). Las principales características de los sistemas y electrodos son los que se mencionan a continuación: Para la referencia (2):

- a) Se empleó únicamente disolución de H_2SO_4 1M.
- b) Electrodo de Au puro, con área geométrica de 0.0314 cm^2 .
- c) Electrodo de Pd puro, con área geométrica de 1 cm^2 .
- d) Electrodo de Pd recubiertos de oro, con deposiciones de Au -- que variaban en su espesor entre 500 y 900 \AA . La deposición se efectuó mediante la técnica de Sputtering. De este tipo de electrodos se obtuvieron tres clases:
 - 1) Electrodo con los que se trabajaba inmediatamente después de haberlos recubierto. Se le designó electrodo Pd-Au I.
 - 2) Electrodo con los que se trabajaba después de varios días de haberlos recubierto. Electrodo Pd-Au II.
 - 3) Electrodo con los cuales se trabajaba en voltametría cíclica por más de 600 ciclos, lo que causaba que la capa de oro se desprendiera. Electrodo Pd-Au III.

e) Electrodo de referencia: Calomel saturado.

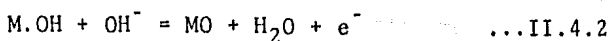
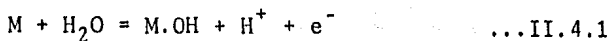
f) Electrodo auxiliar: Dos barras de grafito, de aproximadamente 22 cm^2 de área superficial, colocados simétricamente respecto al electrodo de trabajo.

En voltametría cíclica el barrido de potencial se efectuó a una velocidad de 40 mV/seg . La celda consistió en un matraz de un litro de capacidad con cinco bocas, cuatro de las cuales se utilizaron para introducir los electrodos.

El tratamiento que se daba a los electrodos antes de comenzar las experiencias consistía en: pulirlos con alúmina de 5.0 y 1.0 micras, con posterior lavado con agua destilada. La temperatura de trabajo fue siempre la ambiental, aproximadamente 25°C . A la disolución se le burbujeaba N_2 en forma constante, con la finalidad de desplazar el oxígeno existente en ella.

Al llevarse a cabo las voltametrías cíclicas y diagramas de Tafel, con los electrodos anteriormente mencionados se observaron las siguientes características :

- 1) Los sistemas formados por deposición de oro sobre paladio, mediante la técnica de Sputtering, mantienen las propiedades de electrosoorción de los componentes puros, aún después de someterlos a un tratamiento electroquímico (voltametría cíclica)
- 2) En base a estudios realizados en (2), no fue posible determinar la formación de la aleación, los estudios realizados fueron: Difracción de rayos X, voltametría cíclica y diagramas de Tafel.
- 3) De acuerdo a los diagramas de Tafel obtenidos para los sistemas de paladio y oro, que presentan una única región de Tafel, el mecanismo de evolución de oxígeno propuesto es el siguiente: ---



las pendientes de Tafel teóricas son las siguientes:

para la etapa II.4.1 $2.3(2RT/F)=120$ mV/década

para la etapa II.4.2 $2.3(2RT/3F)=40$ mV/década

para la etapa II.4.3 $2.3(RT/4F)=15$ mV/década,

y las encontradas en forma experimental, para los diferentes electrodos son las siguientes:

a) Electrodo de Pd: 97.3 mV/década.

b) Electrodo de Au: 125.1 mV/década.

c) Electrodo Pd-Au I: 216.0 mV/década.

d) Electrodo Pd-Au II: 327.9 mV/década.

4) Para los sistemas Pd-Au II y Pd-Au III, no fue posible proponer mecanismos de formación de oxígeno, ya que las pendientes experimentales encontradas fueron muy grandes (anómalas).

5) La velocidad de reacción para el sistema Pd-Au II resultó ser mucho mayor que la velocidad de reacción de los elementos puros, aproximadamente 100 veces mayor que para el Au, y aproximadamente 10 veces mayor que para el Pd.

Para la referencia (18), las principales características y contribuciones del trabajo son las siguientes:

Electrodos utilizados:

1) Electrodo de Au puro, con área geométrica de 0.0314 cm^2 .

2) Electrodo de Pd puro, con área geométrica de 1.0 cm^2 .

3) Electrodos de Pd-Au. Estos consistían en sustratos de paladio recubiertos de oro, por la técnica de deposición al vacío (Sputte

ring). Se emplearon electrodos recién depositados de oro (electrodos Pd-Au I), y electrodos con deposición de oro realizada meses atrás (electrodos Pd-Au II). Ambos con espesor entre 500 y 900 Å.

4) Soluciones sólidas. Dos láminas de soluciones sólidas, una conteniendo 43% en peso de oro y otra con 81% en peso, también de Au.

5) Electrodo de platino-platinizado, con la finalidad de conectar las soluciones sólidas de Pd-Au con el potencióstato.

6) Electrodo de referencia: Calomel saturado.

Los electrólitos empleados fueron H_2SO_4 1M, y $HClO_4$ 1M, la temperatura a la cual se realizaron las experiencias fue la ambiental, $25^{\circ}C$, y con burbujeo de N_2 durante toda la experiencia.

Las condiciones de velocidad de barrido y medio al cual fueron sometidos los diferentes electrodos son las siguientes:

1) Electrodo de Au:

Velocidad de barrido: 40 mV/seg.

Medio : $HClO_4$ 1M.

2) Electrodo de Pd:

Velocidad de barrido: 40 y 80 mV/seg.

Medio : $HClO_4$ 1M.

3) Electrodo Pd-Au I:

Velocidad de barrido: 40, 80 y 160 mV/seg.

Medio : $HClO_4$ 1M.

4) Electrodo Pd-Au II:

Velocidad de barrido: 40, 80, 160 y 320 mV/seg.

Medio : H_2SO_4 1M.

5) Electrodo Pd-43% Au:

Velocidad de barrido: 40 y 120 mV/seg.

Medio : H₂SO₄ 1M.

6) Electrodo Pd-81% Au:

Velocidad de barrido: 30,40 y 120 mV/seg.

Medio : H₂SO₄ 1M.

También se hicieron difractogramas para los siguientes electrodos:

a) Electrodo Pd-43% Au.

b) Electrodo Pd-81% Au.

c) Sustrato de Pd, con deposición de 1000 Å de Au.

d) Sustrato de Pd, con deposición de 500 Å de Au.

Las principales conclusiones obtenidas de este trabajo son las siguientes:

1) Para soluciones sólidas Pd-Au.

a) Se aprecia una disminución bastante importante en las propiedades electrocatalíticas, en especial en el caso de la solución sólida con 81% en peso de Au, lo que implicaría un llenado completo en las vacancias "d" del Pd.

b) La solución sólida con 43% en peso de Au, muestra una gran actividad en las propiedades electrocatalíticas, por lo cual no es esperado un llenado completo en las vacancias "d" del Pd.

2) Para sistemas Pd-Au I y Pd-Au II.

a) No se aprecian grandes diferencias entre las características de adsorción-desorción de oxígeno.

3) Comparación entre soluciones sólidas y los sistemas formados en base a deposición por Sputtering.

a) En ambos sistemas se acepta que el modelo de bandas se puede aplicar, estando de acuerdo en todos los postulados con excepción de uno, que es el que se refiere a que "los átomos superficiales poseen las mismas características que los del seno del espécimen". En base a la técnica de formación de los electrodos Pd-Au I y Pd-Au II, en donde las características superficiales son muy diferentes a las del seno del electrodo, en donde, encontraremos una mayor cantidad de Pd que de Au, y en forma inversa se encontrarán en la superficie.

b) El electrodo Pd-Au II presenta mayores propiedades electrocatalíticas que las soluciones sólidas, lo cual concuerda con el trabajo anterior (2)

c) La migración de átomos de Pd a la superficie durante el proceso de barrido cíclico del potencial, en los electrodos Pd-Au I y Pd-Au II, se da como un hecho, y también está avalado por el trabajo anterior (2).

CAPITULO III - METODO EXPERIMENTAL.

Una descripción detallada de las condiciones y principales características de cada una de las etapas del desarrollo experimental del proyecto se proporcionará en el siguiente capítulo. En este apartado se resumiran las diversas partes de que -- constó el proyecto.

1.- Obtención de curvas intensidad-potencial, mediante la técnica de voltametría cíclica, para los siguientes electrodos:

- a) Electrodo de Au puro.
- b) Electrodo de Pd puro.
- c) Solución sólida Pd-43% Au, en peso.
- d) Solución sólida Pd-81% Au, en peso.

En el siguiente capítulo también se explicará en forma detallada el proceso de fabricación de las soluciones sólidas.

El principal objetivo de aplicación de esta técnica --

es:

a) Estudiar las características de electrosorción de los electrodos de trabajo.

2) Obtención de diagramas de Tafel, para los siguientes electrodos:

a) Electrodo de Au puro.

b) Electrodo de Pd puro.

c) Solución sólida Pd-43% Au, en peso.

d) Solución sólida Pd-81% Au, en peso:

El principal objetivo de esta técnica es: A partir de la pendiente de Tafel determinar el paso determinante y por tanto controlante de la velocidad de reacción, para la reacción de formación de oxígeno.

CAPITULO IV - RESULTADOS
EXPERIMENTALES.

IV.1 Producción de soluciones sólidas Pd-Au.(18)

Objetivo:

Producir soluciones sólidas de Pd-Au de diversas concentraciones atómicas con el propósito de fabricar electrodos de trabajo.

Material empleado:

Vidrio de cuarzo (tubo de 5 cm. de diámetro, 1m. de largo y 3 mm. de espesor).

Navecillas cerámica.

Horno de resistencias de carburo tungsteno (Voltamp N^o3400, Cía.-Dieter).

Gas argón.

Varillas de acero (para la extracción de las navecillas).

Balanza análitica.

Placa de asbesto.

Au y Pd en laminillas.

Procedimiento:

En base a cálculos previos de tal forma de tener los porcentajes atómicos deseados para el desarrollo del proyecto, se pesaron cantidades variables de Au y Pd, las cuales se listan a continuación:

Nº de muestra	a)Au(gr)	b)Pd(gr)	c)Total (gr)	%wt Au	%at.de Au
1	0.7655	0.1140	0.8795	87.03	78.38
2	0.5000	0.2000	0.7000	71.41	57.42
3	0.3500	0.4500	0.8000	43.75	29.58
4	0.1352	-	0.1352	100.0	100.0
1+2+4=5	1.4007	0.3140	1.7147	81.68	70.67

$$\%wt \text{ de Au} = \frac{a}{c} \times 100$$

$$\% \text{ atómico de Au} = \frac{0.54 \times \%wt \text{ Au}}{100 - 0.46 \%wt \text{ Au}}$$

Se elevó la temperatura del horno a 1300°C, proceso que duró 5 días debido a que el horno se encontraba nuevo y se trataba de evitar un choque térmico excesivo en las resistencias. El horno regularmente se usa para la determinación de carbono y azufre en aceros.

Dado que se tenía conocimiento que las temperaturas de fusión de los componentes puros de Pd y Au eran respectivamente 1541 y 1064°C, se pensó que era necesario para llevar a cabo la fusión, alcanzar la temperatura de fusión del Pd. Sin embargo, dado que la temperatura de fusión de la aleación caía por debajo de esos valores y tomando en cuenta la poca cantidad de muestra a fundir, se consideró que esa temperatura sería suficiente para --

fundir la muestra 1 de acuerdo con el diagrama de equilibrio Pd-Au (fig.IV.1.1). Para las demás muestras sería necesario aumentar la temperatura gradualmente de acuerdo con el diagrama de equilibrio.

Otro factor a considerar era el que se reportaba en la literatura que el Pd formaba el PdO a 700°C y muy bajas presiones de O_2 , por lo que sí se realizaba la fusión en la atmósfera natural, la oxidación del Pd en PdO ocurriría fácilmente. Es por eso que durante el proceso de fusión se trabajó con una atmósfera inerte, de tal suerte de evitar al máximo la presencia de O_2 , para lo cual se hizo pasar una corriente constante de argón gaseoso a través del tubo de cuarzo durante el proceso de fusión de la aleación.

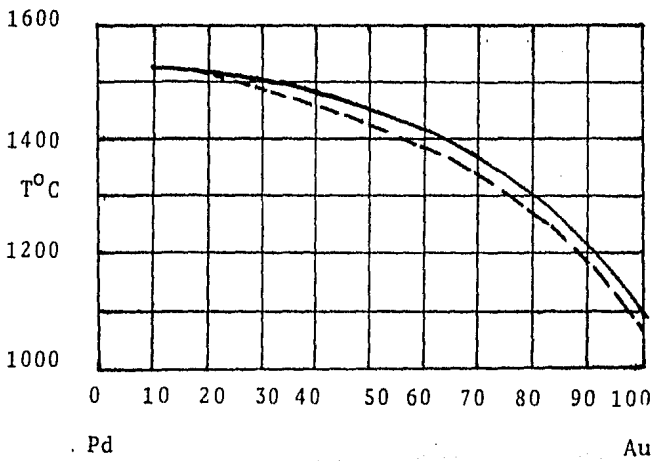
Normalmente el horno usa cilindros refractarios para el proceso de determinación de C y S, la muestra a determinarse dichos elementos se coloca en una navecilla de cerámica y se introduce al horno procediéndose a la determinación de los elementos antes citados. Uno de los parámetros cualitativos para determinar que el vidrio era realmente de cuarzo, fue su birrefringencia, la cual se observaba a simple vista. El tubo de cuarzo fue introducido cuando el horno se encontraba a temperatura ambiente, esto es para evitar choques térmicos. No se esperaba ninguna transformación alótopica del cuarzo por tratarse de sílice vítreo el cual era de alta pureza y en base a esto se le consideró una temperatura de fusión de 1710°C , la cual satisfacía ampliamente el intervalo de temperatura requerido.

Sin embargo, cuando la temperatura apenas superaba los

1000°C se observó que el tubo de cuarzo se empezó a pandear en su parte intermedia (o sea donde el valor de la temperatura en el horno alcanza su valor máximo) y a medida que la temperatura aumentaba se observaba que el pandeamiento se incrementaba, pese a esto, se siguió aumentando la temperatura ya que se consideró que el pandeamiento no iba a ser lo suficientemente pronunciado como para dañar las paredes del horno, hecho que se confirmó posteriormente. El pandeamiento observado se atribuyó principalmente a efectos de impurezas presentes en el tubo de cuarzo, las cuales disminuyeron considerablemente la temperatura de reblandecimiento del mismo.

El tubo de cuarzo estaba provisto de un tapón en cada uno de sus extremos a efecto de poder pasar una corriente de argón durante el proceso de fusión. La corriente de argón que atravesaba el tubo se descargaba en un vaso de precipitados conteniendo agua.

Preparado el equipo de la manera descrita anteriormente, se procedió a la fusión de la primera muestra. Dado que las laminillas de Pd eran mas gruesas que las de Au, se recubrió manualmente el Pd con Au. Acto seguido se introdujo la muestra dentro de la navecilla la cual a su vez se colocó dentro del tubo de cuarzo y se impulsó lentamente (para evitar choque térmico en la navecilla) hacia el centro del horno con la varilla de acero. La temperatura en esos momentos era de 1300°C y como algo detuvo el movimiento de la navecilla cuando ya se encontraba cerca del centro del horno se extrajo para tratar de observar que era lo que impedía su desplazamiento. Cuando se extrajo la navecilla se-



Porcentaje atómico de Au

Fig.IV.1.1 Diagrama de equilibrio Pd-Au.

había formado el botón de la aleación y la navecilla se había -- roto. El botón era de color amarillo dado el alto porcentaje de - Au en la muestra. Sin embargo, existían algunas dudas de que realmente se hubiera formado la aleación, dado que el tiempo de fu--- sión fue corto y de que la temperatura de fusión del Pd era muy superior a la lograda hasta el momento, además se tenía la forma- ción del PdO, el cual tenía alta factibilidad de formación dada - la alta cantidad de O₂ existente durante la fusión. Se pensó, sin- embargo, como era la idea original, dada la poca cantidad de Pd a - fundir, no era necesario alcanzar la temperatura de fusión del -- mismo, sino con solo rebasar la temperatura de fusión de la solu- ción sólida sería suficiente, hecho que fue verificado experimen- talmente, ya que la temperatura necesaria para la formación de la aleación fue sólo un poco superior a la reportada en el diagrama Pd-Au para la composición indicada.

Después de que se observó la formación del botón, éste- se introdujo de nuevo en otra navecilla al horno y esta vez si - se impulso hasta el centro del mismo. Hecho lo anterior, se hizo - pasar una corriente de argón a través del tubo de cuarzo durante 5 minutos. Lo anterior se llevó a efecto de lograr una homogenei- zación en la composición de la aleación recién formada. Transcu- rrido este tiempo, se desconectó la corriente de argón y se extra- jó la navecilla, no observándose cambios macroscópicos aprecia-- bles en la aleación.

Es importante hacer notar que lo ideal hubiese sido -- mantener la corriente de argón durante todo el proceso para evi- tar la formación de algún óxido de Pd, pero dadas las caracteris-

ticas del equipo ésto no fue posible y el proceso de inyección del gas fue intermitente.

Dado que la producción de la primera solución sólida - había tenido éxito se procedió a elevar la temperatura del horno a 1350°C , para la fusión de la segunda muestra se siguió el mismo procedimiento:

.- Inyección de argón con un tiempo de permanencia de 10 minutos a la temperatura indicada.

.- Desconexión de la corriente de argón y extracción de la navecilla.

Después de seguir el procedimiento antes indicado, se observó que la fusión no se había efectuado exitosamente ya que el botón no se había formado. Sin embargo, el Au ya no recubría al Pd por lo que se pensó que éste había difundido hacia él.

Se elevó entonces, aún más la temperatura, esto es 1425°C y se aprovechó para introducir las demás muestras y observar en cual de ellas se formaban los botones, partiendo desde Au puro (muestra 4) hasta la muestra con 43.75% de Au. Entonces se colocaron las muestras en orden ascendente de contenido atómico de Au separadas entre sí alrededor de 1 cm. Se introdujo la navecilla al horno siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, teniendo ahora como resultado la formación de un botón que abarcaba las muestras 1, 2 y 4 las cuales se habían unido formando un solo botón de color plateado y la muestra 3 se comportó como lo había hecho la muestra 2 anteriormente: el Au ya no recubría el Pd y se consideró que éste había difundido hacia el Pd; sin embargo, no se había formado la aleación esperada.

Se aumentó entonces la temperatura del horno hasta ---- 1475°C y se introdujó de nuevo la muestra 3 con la esperanza de - que se formase la aleación, sin embargo aún con un tiempo de per-- manencia mayor (15 min.) ésta no se formó. Ya no se aumentó mas la temperatura del horno, dado que el tubo de cuarzo en el cual se es-- taba llevando a cabo la experiencia, se había pandeado demasiado y se temía que se pudiese fundir y adherirse a las paredes del hor-- no, y por otro lado se consideró que sería interesante estudiar el sistema formado en esta incipiente aleación formada en la muestra 5.

Resultados.

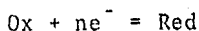
Se obtuvieron dos botones de soluciones sólidas Pd-Au - de composiciones en peso aproximadas de 43% y 81% de Au, los cua-- les fueron laminados en frío hasta obtener laminillas de aproxi-- madamente 3/20 mm. de espesor. Ambas tenían un color plateado, sin-- embargo después de darle un tratamiento de recocido a 600°C duran-- te 20 min. con posterior temple al aire, se observó que la solu--- ción sólida que contenía 43% de Au se cubrió de un color azul vio-- láceo, mientras que la otra conservó su color original.

Las laminillas formadas fueron cortadas en rectángulos-- de aproximadamente 1.0x0.7x0.015 cm.

IV.2 Obtención de curvas intensidad-potencial.

A.- Voltametría cíclica. (2)

Considérese un sistema reversible de una especie oxida-- da en solución a una especie reducida de la forma:



que se lleva a cabo en un electrolito soporte, con un electrodo de

trabajo plano estacionario, el potencial del cual es medido contra algún electrodo de referencia, y con una instrumentación adecuada de tal forma que no exista caída IR en la solución.

Si al electrodo se le impone un potencial menos catódico que el necesario para reducir la forma oxidada del par redox, se observa que sólo una pequeña fracción de corriente fluye por el sistema debida principalmente a procesos no faradáicos en la doble capa. Si el potencial impuesto al electrodo se hace más catódico (más negativo) a una velocidad infinitamente lenta se obtiene una curva intensidad-potencial en forma de "S" (fig. IV.2.a). De esta curva los parámetros característicos que pueden determinarse son el flujo de corriente máxima, que se encuentra relacionado con la concentración, y el potencial estándar de la reacción. Repitiendo el experimento pero ahora variando el potencial como una función lineal del tiempo a una velocidad finita, la respuesta obtenida es la mostrada en la figura IV.2.b. Este tipo de técnica es la conocida como "voltametría cíclica".

La voltametría cíclica se basa en una variación lineal del potencial del electrodo de trabajo entre dos puntos (fig. IV.2.c). En la mayoría de los casos estos límites suelen escogerse como los potenciales a los cuales sucede el desprendimiento de oxígeno en la región anódica, y el desprendimiento de hidrógeno en la zona catódica. De esta forma las impurezas en los electrodos son removidas constantemente por la oxidación o reducción activándose el electrodo en forma continua y reproducible.

Cuando sólo se realiza un barrido simple (1 en fig. IV.2.c), el diagrama intensidad-potencial que se obtiene es el muestra

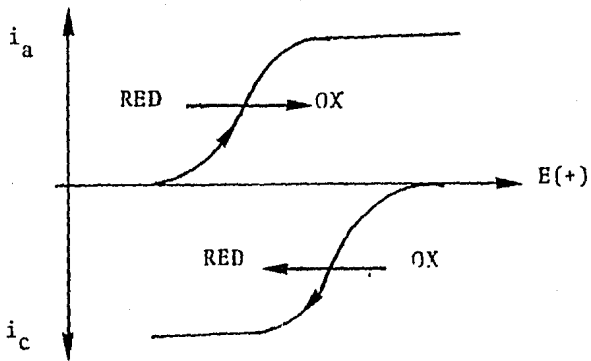


Fig. IV.2.a Curvas intensidad-potencial para una reacción controlada por difusión.

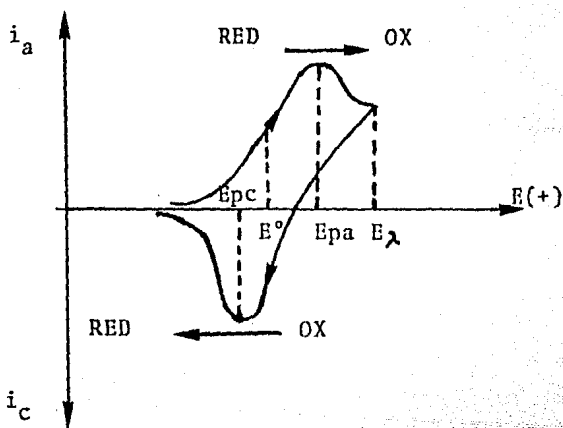


Fig. IV.2.b Curva resultante del método de voltametría cíclica.

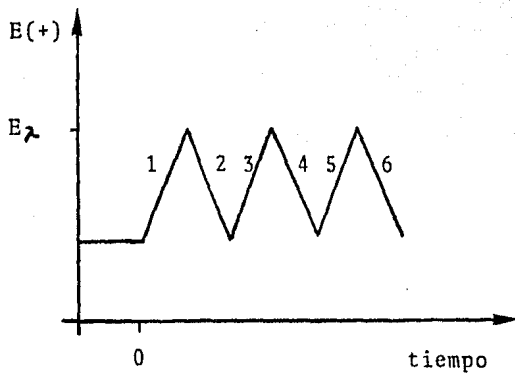


Fig.IV.2.c Potencial del electrodo de trabajo en función del tiempo en voltametría cíclica.

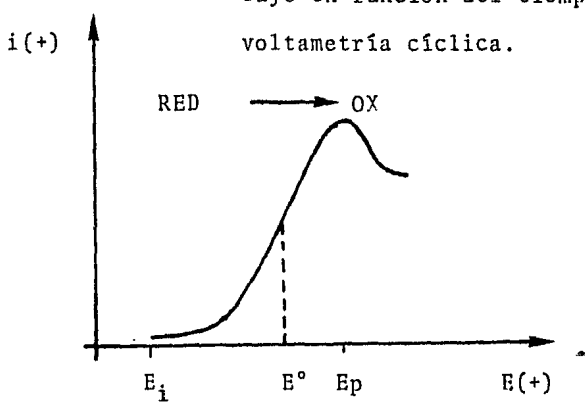


Fig.IV.2.d Curva anódica resultante al --
efectuar 1 de la figura IV.2.c.

do en la figura IV.2.d. Si el barrido comienza en un potencial -- más negativo del potencial estándar, E^0 , es decir antes de que comience la oxidación de la especie reducida, sólo se detectará corriente no-faradéica. Conforme el potencial del electrodo se acerca a las vecindades de E^0 la oxidación comienza, y por tanto un flujo de corriente (corriente anódica). Al ir decreciendo el valor del potencial del electrodo, la concentración del reductor en la superficie disminuye hasta un punto en el que la transferencia de masa del reductor en la superficie alcanza un máximo (E_{pi}). En este punto todos los iones de la especie reducida que llegan a la superficie del electrodo son inmediatamente oxidados. Pasando este potencial la capa difusional es lo suficientemente grande para evitar que la suplenencia de la especie reducida en la superficie del electrodo se lleve a cabo totalmente y por consiguiente la concentración de esta especie comienza a disminuir en esta zona, y con ello el flujo de corriente.

El regresar el barrido potenciostático (2 en fig. IV.2. c) implica un cambio repentino en la dirección de la velocidad de tal forma que ahora el potencial aumentará negativamente. En este punto la superficie del electrodo aún está rodeada de especie oxidada en gran concentración. Al acercarse el potencial del electrodo al potencial estándar, el balance electroquímico en la superficie aumenta por la formación de la especie reducida a partir de la especie oxidada y vuelve a fluir corriente (corriente catódica). La curva de la corriente catódica en función del potencial tendrá una forma parecida a la curva anódica por razones similares (fig. IV.2.b).

La curva intensidad-potencial en la fig.IV.2.b provee de 4 parámetros fundamentales: la corriente neta y el potencial en el pico de la respuesta catódica, y la corriente neta y el potencial en el pico de la respuesta anódica. Estos 4 parámetros -- pueden relacionarse entre sí y es a partir de ellos que se obtiene información mecanística de los procesos que se llevan a cabo en la celda electroquímica.

B. -Metodo experimental.

El dispositivo experimental para obtener las curvas intensidad-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior. El sistema electródico consiste fundamentalmente de dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corrientes altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón, y con objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo. Este electrodo debe tener un potencial estable y reproducible, y durante la experiencia no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. En este trabajo se utilizó una celda con tres electrodos, por lo expuesto con anterioridad.

Se opera generalmente imponiendo un potencial al electrodo de trabajo (que es donde se produce la reacción electroquí

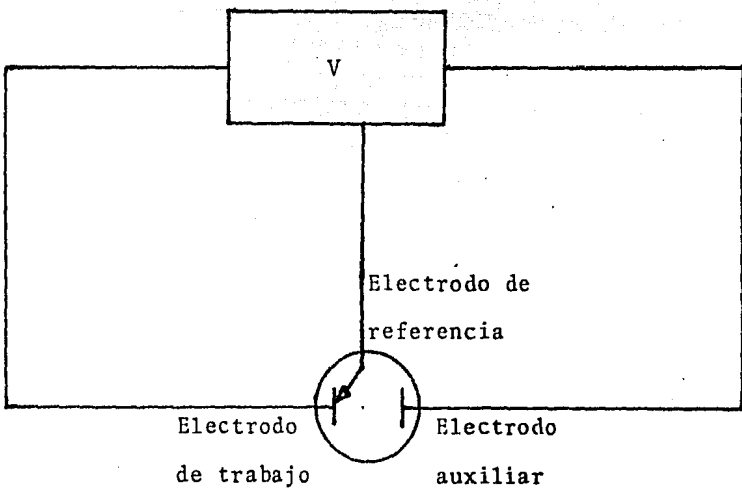


Fig. IV.2. e Sistema electródico, esquema fundamental.

mica). Después de un régimen transitorio corto, la corriente se estabiliza en un valor constante, o con pequeñas fluctuaciones. Luego se lleva a cabo la medición de la intensidad de corriente (con un amperímetro), se varía el potencial y se hace una nueva medición de intensidad, lográndose punto a punto la curva $i=f(E)$. Lo anterior también puede realizarse en forma dinámica, es decir, se varía el potencial y se registra la intensidad de corriente, sólo a condición de que la variación del potencial, E , se lleve a cabo de una forma lo suficientemente lenta para que la corriente registrada corresponda a un régimen estacionario.

Objetivo.

Obtener curvas intensidad-potencial, por medio de la técnica de voltametría cíclica, para diferentes electrodos sumergidos en diferentes electrolitos.

Material.

.- Potenciostato-galvanostato, modelo PAR-173, acoplado a un programador "Universal" PAR-175, y a un registrador X-Y "Houston" modelo RE-0073.

.- Celda de tres electrodos.

.- El recipiente consistió en un vaso de precipitados de 450 ml.

.- Solución de H_2SO_4 1M (preparado con R.A. Merck, con 95-97% de H_2SO_4).

.- Solución de $HClO_4$ 1M (preparado con R.A. de Productos Químicos Monterrey, con 70% de $HClO_4$).

.- Agua destilada libre de cloruros.

Electrodos de trabajo.

a) Oro puro. Electrodo cilíndrico, con área de 0.0254 cm^2 .

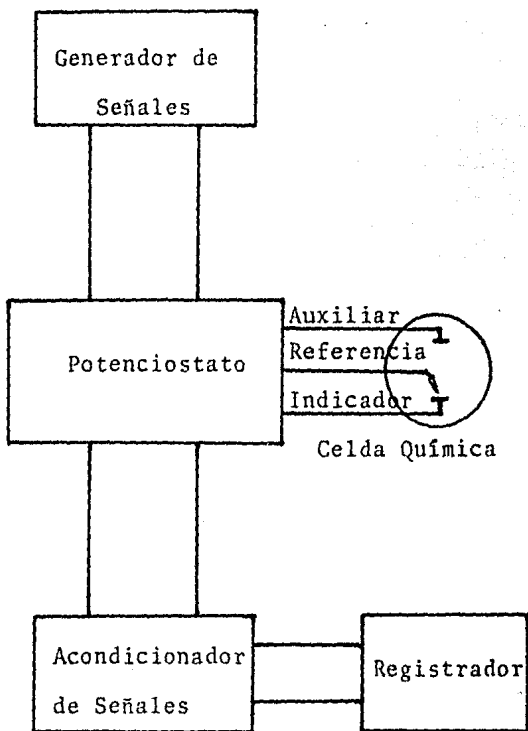


Fig. IV.2.f Instrumental electroquímico generalizado.

- b) Paladio puro. Lámina de metal montado en un armazón de resina, que permitía que sólo se viera una cara, con área de 1 cm^2 .
- c) Solución sólida Pd-43% Au, con área de 0.5 cm^2 .
- d) Solución sólida Pd-81% Au, con área de 0.7 cm^2 .

Procedimiento.

El montaje potencioestático se muestra en la figura IV. 2.f. Las experiencias fueron realizadas a la temperatura ambiente, sin agitación y con burbujeo de nitrógeno durante 5 minutos, antes de realizar el experimento, con la finalidad de desplazar el O_2 disuelto presente en la disolución.

En todas las experiencias, tanto voltametría cíclica como diagramas de Tafel, el electrodo de referencia fue el de calomel saturado. Todos los potenciales están referidos a este electrodo, a menos que se especifique lo contrario.

El barrido de potencial fue siempre triangular y con una velocidad de barrido de 40 mV/seg . En cada voltamograma el potencial aplicado varió entre 0 y 1.4 Volts, ya que el graficador utilizado tenía una escala fija en el eje de las x de 1.5 V.

El sistema y los electrodos fueron siempre tratados de la misma manera, la cual consistió de los siguientes pasos:

- 1) Pulido del electrodo en forma mecánica, con lija 400, antes de empezar la experimentación.
- 2) Desengrasado del electrodo con acetona, también antes de empezar la experimentación.
- 3) Burbujeo de N_2 durante 5 minutos.
- 4) Agitación constante para la realización de los diagramas de Tafel, durante la experimentación.

El tiempo que se tardaba el sistema en alcanzar un estado pseudo-estacionario fue de aproximadamente:

- 1) Electrodo de Au: 5 minutos.
- 2) Electrodo de Pd: 5-10 minutos.
- 3) Electrodo de Pd-43% Au: 15-20 minutos.
- 4) Electrodo de Pd-81% Au: 15-20 minutos.

Como electrodo auxiliar se utilizó un electrodo circular de Pt.

Fig. IV.A.1 Diagrama de capa superficial
del Au, en H_2SO_4 1 M.

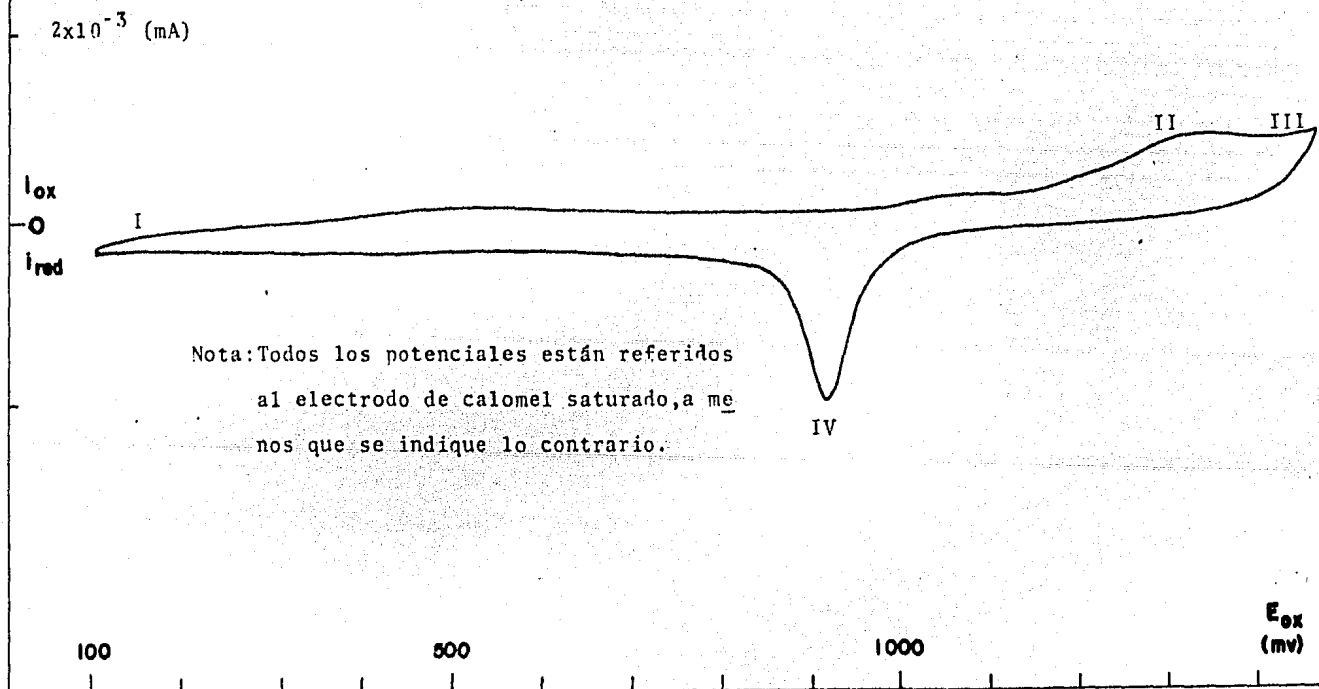


Fig. IV.A.2 Diagrama de capa superficial

del Au, en HClO_4 1 M.

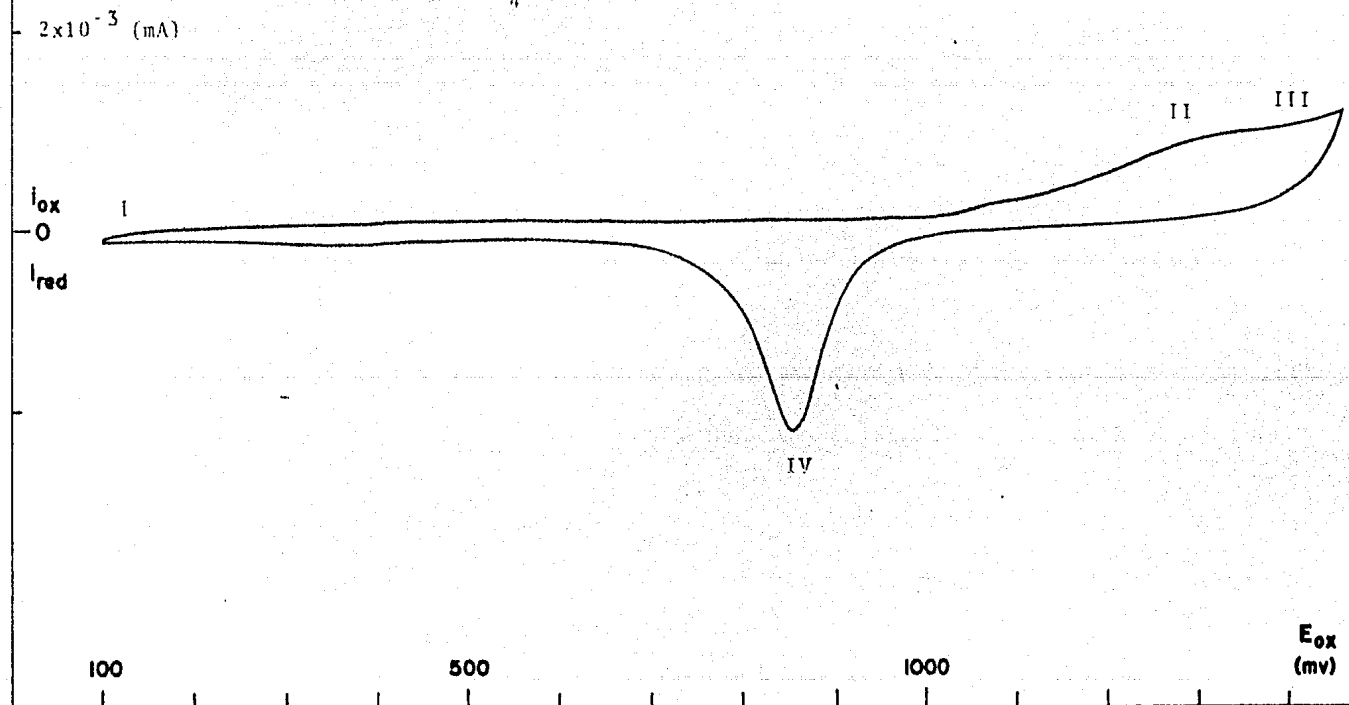


Fig. IV.A.3 Diagrama de capa superficial
del Pd, en H_2SO_4 1 M.

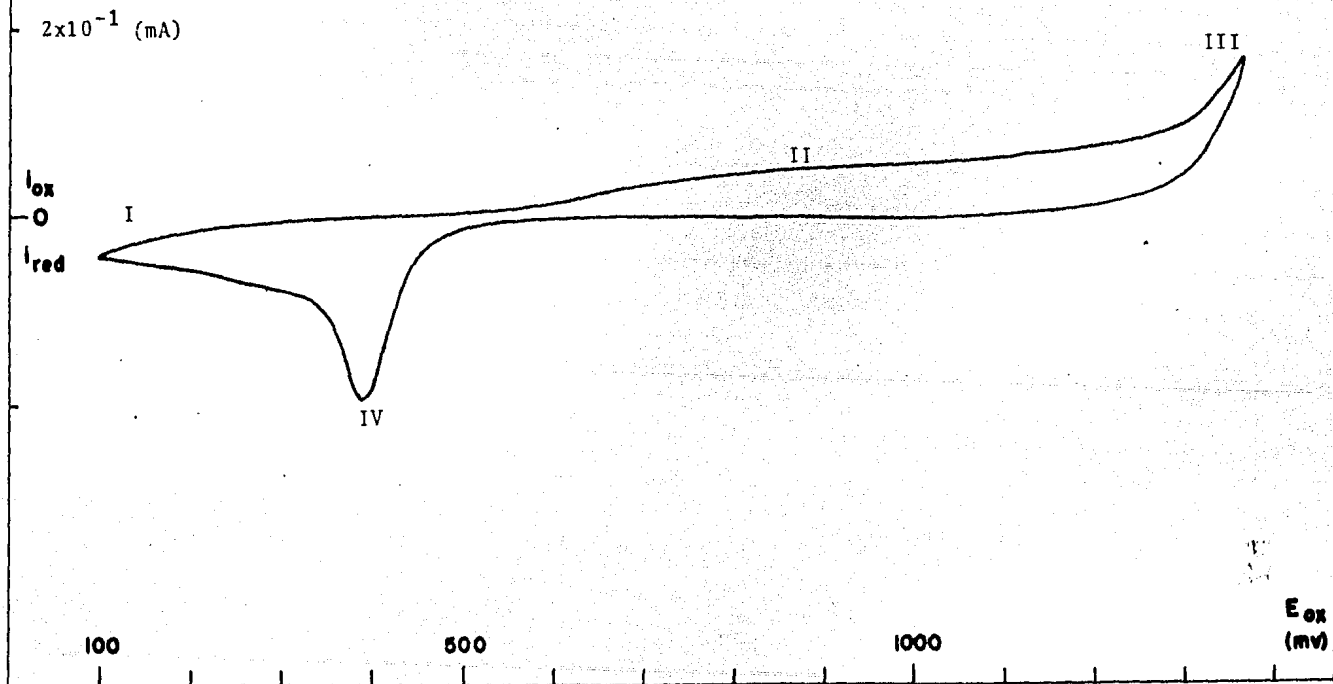


Fig. IV.A.4 Diagrama de capa superficial
del Pd, en HClO_4 1 M.

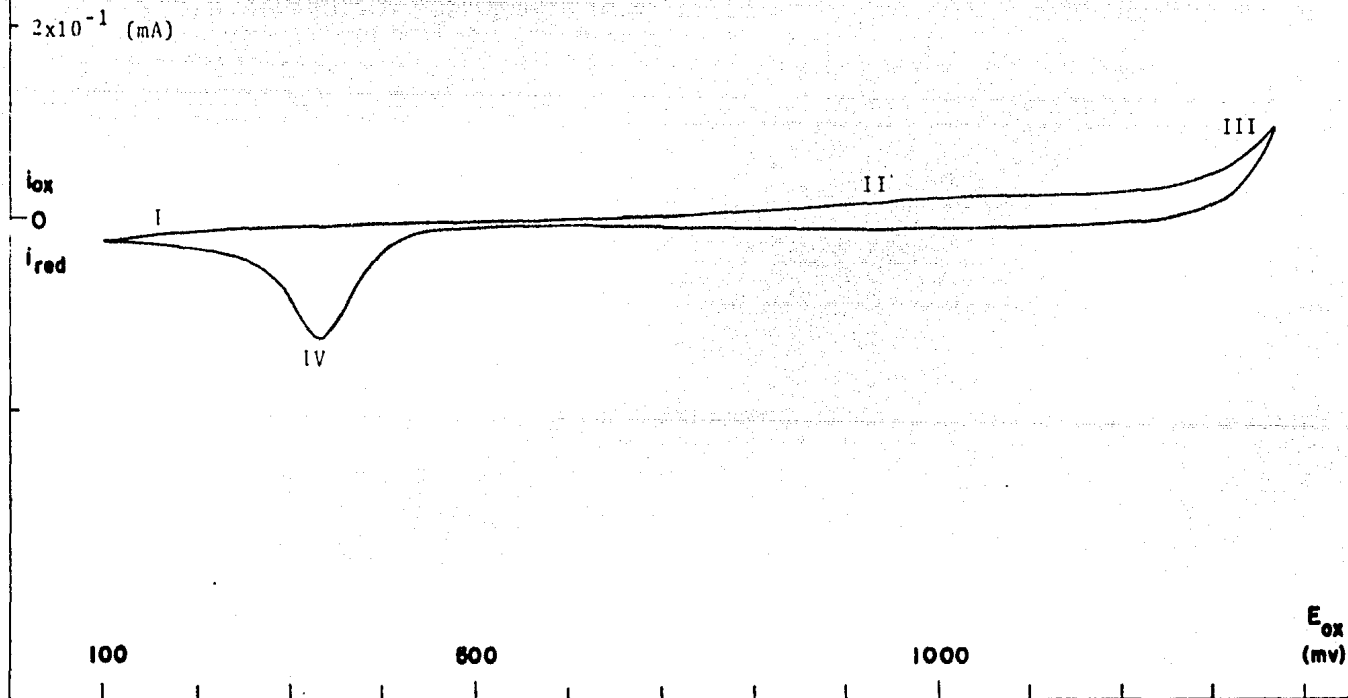


Fig. IV.A.5 Diagrama de capa superficial
del sistema Pd-43% Au, en

HClO₄ 1 M.

2×10^{-2} (mA)

i_{ox}

0

i_{red}

100

500

1000

E_{ox}
(mv)

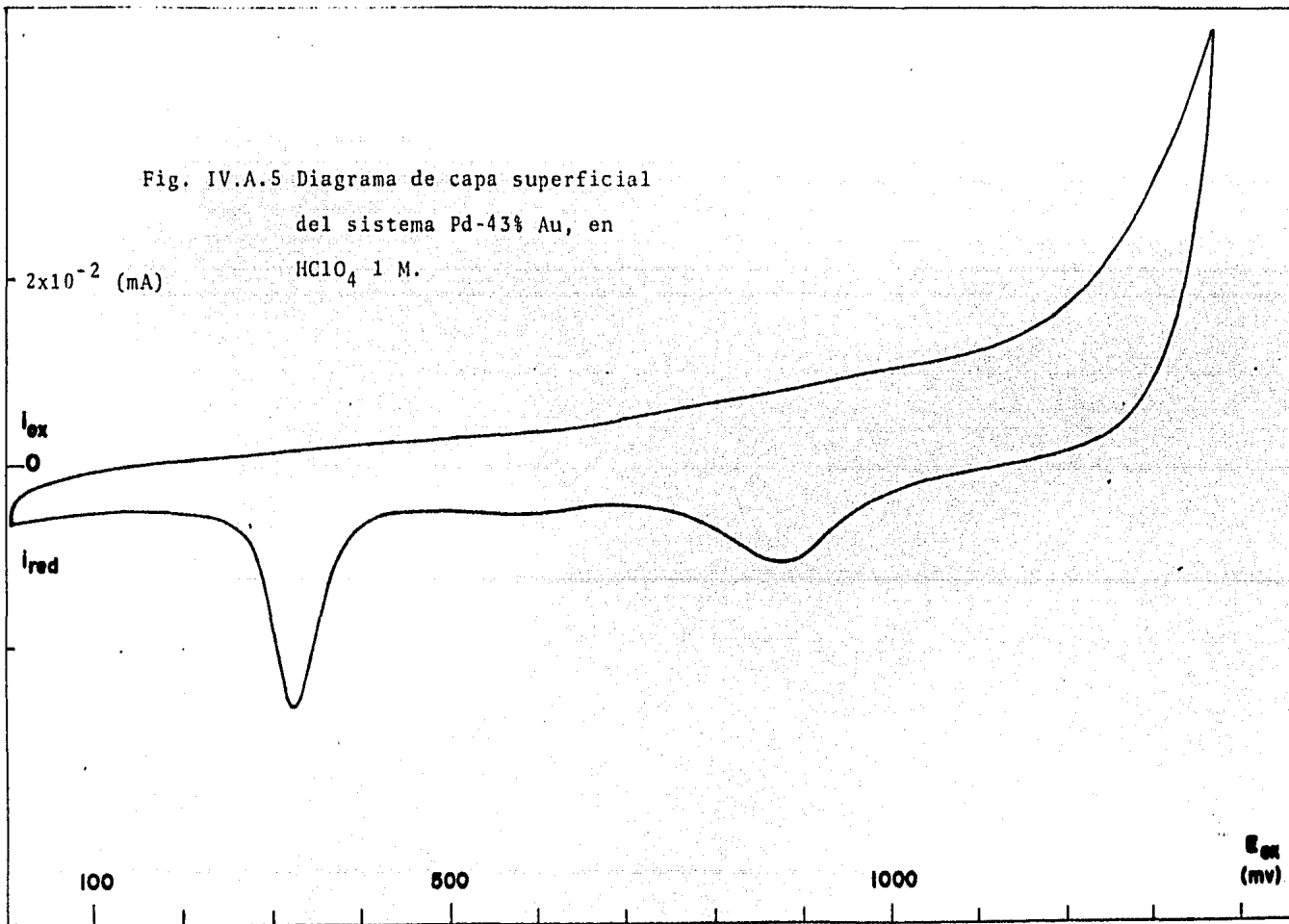


Fig. IV.A.6 Diagrama de capa superficial
del sistema Pd-43% Au, en

HClO_4 1 M.

2×10^{-2} (mA)

i_{ox}
0
 i_{red}

100

500

1000

E_{ox}
(mV)

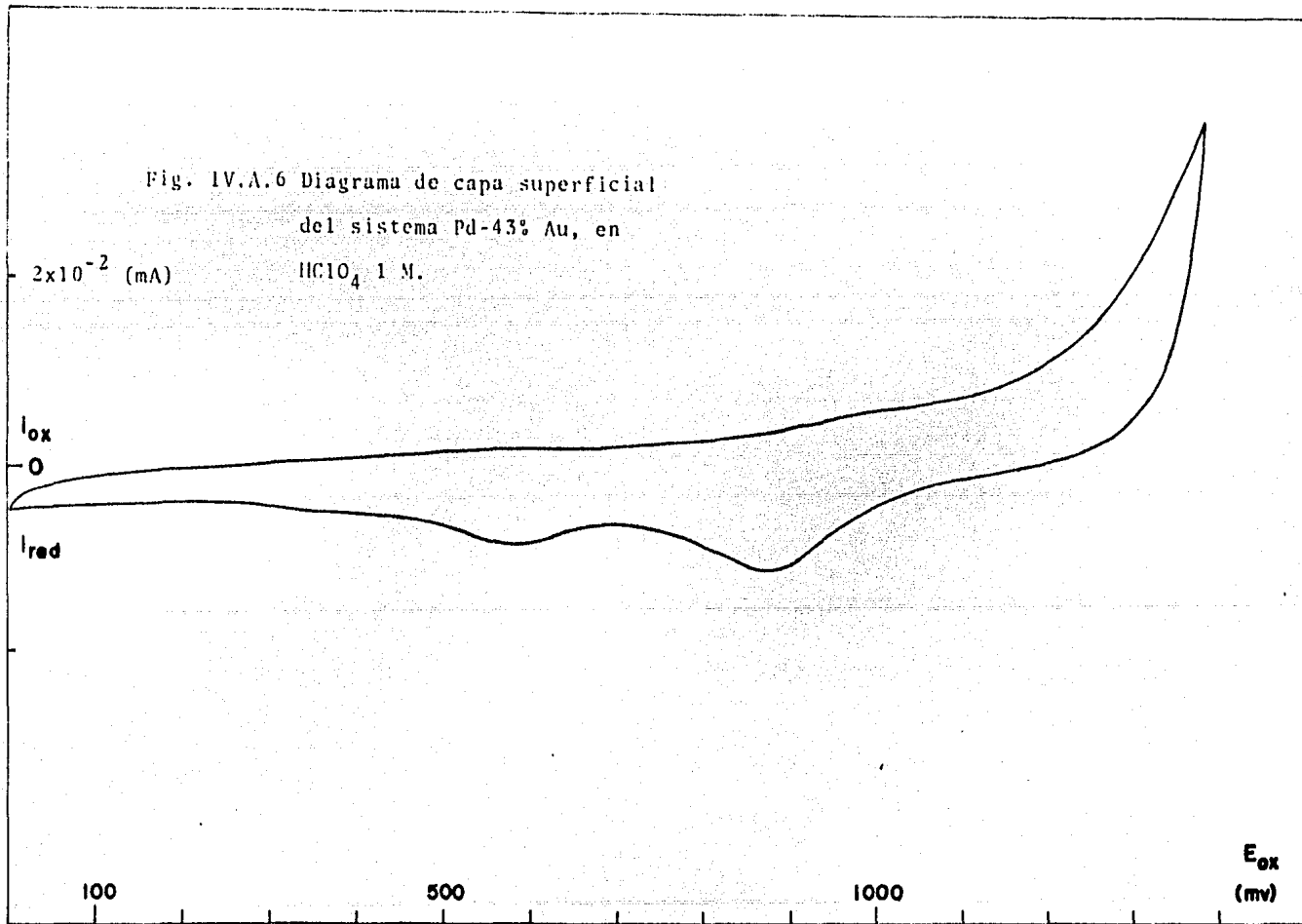


Fig. IV.A.7 Diagrama de capa superficial

del sistema Pd-43% Au, en

HClO_4 1 M.

2×10^{-2} (mA)

i_{ox}

0

i_{red}

100

500

1000

E_{ox}
(mv)

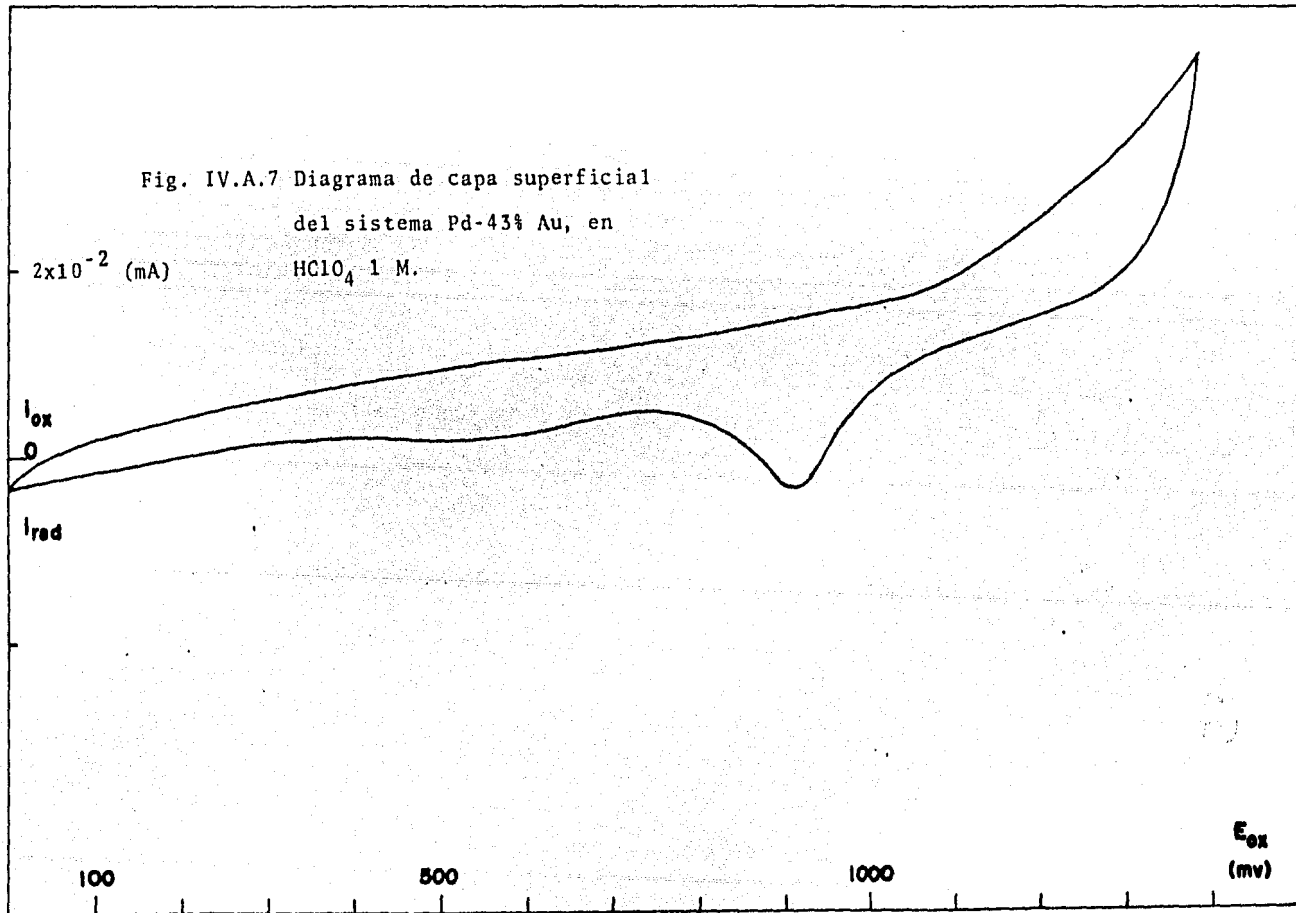


Fig. IV.A.8 Diagrama de capa superficial
del sistema Pd-43% Au, en

2×10^{-2} (mA)

HClO₄ 1 M.

*i*_{ox}
0
*i*_{red}

100

500

1000

*E*_{ox}
(mV)

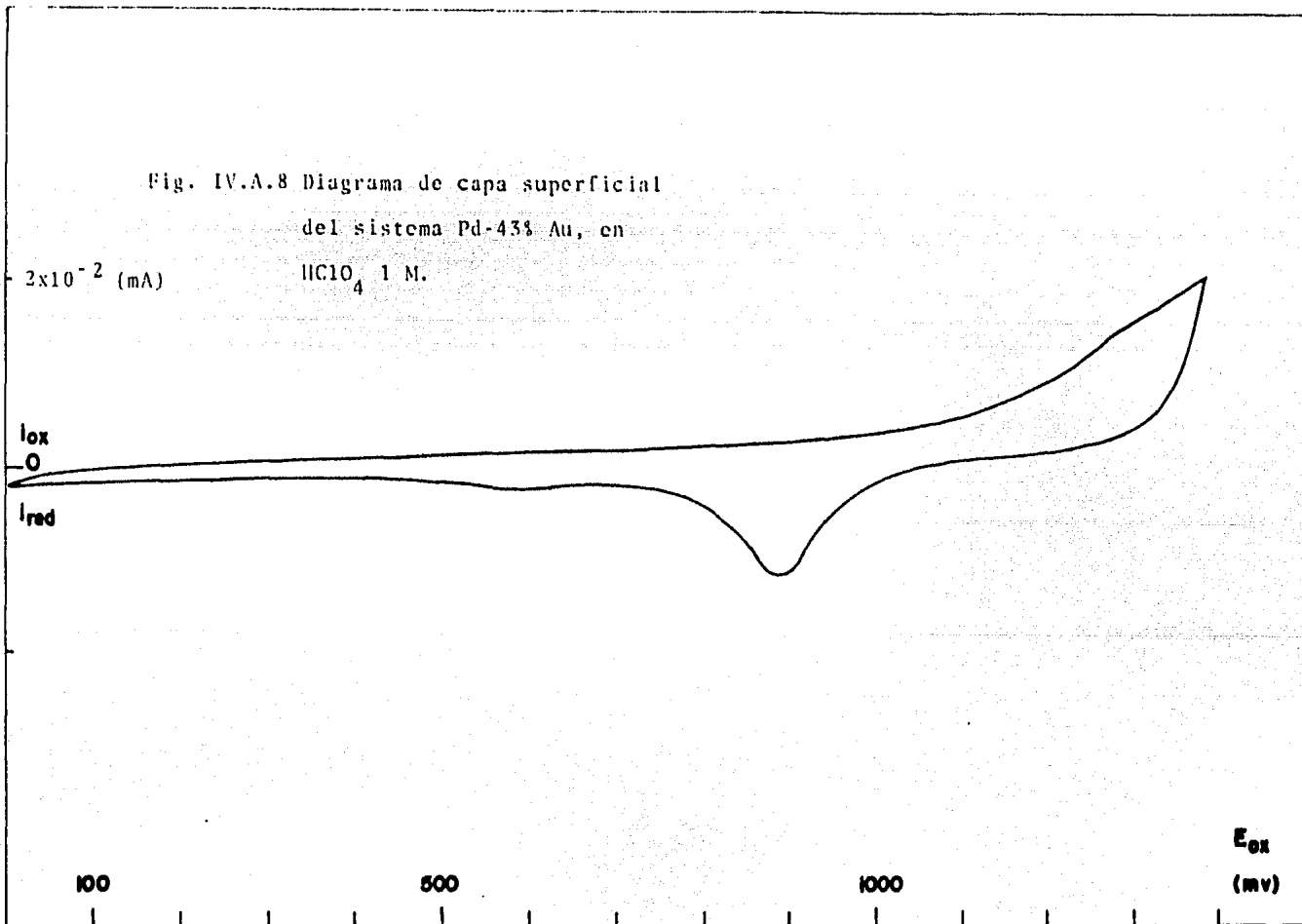


Fig. IV.A.9 Diagrama de capa superficial

del sistema Pd-43% Au, en

H₂SO₄ 1 M.

2×10^{-2} (mA)

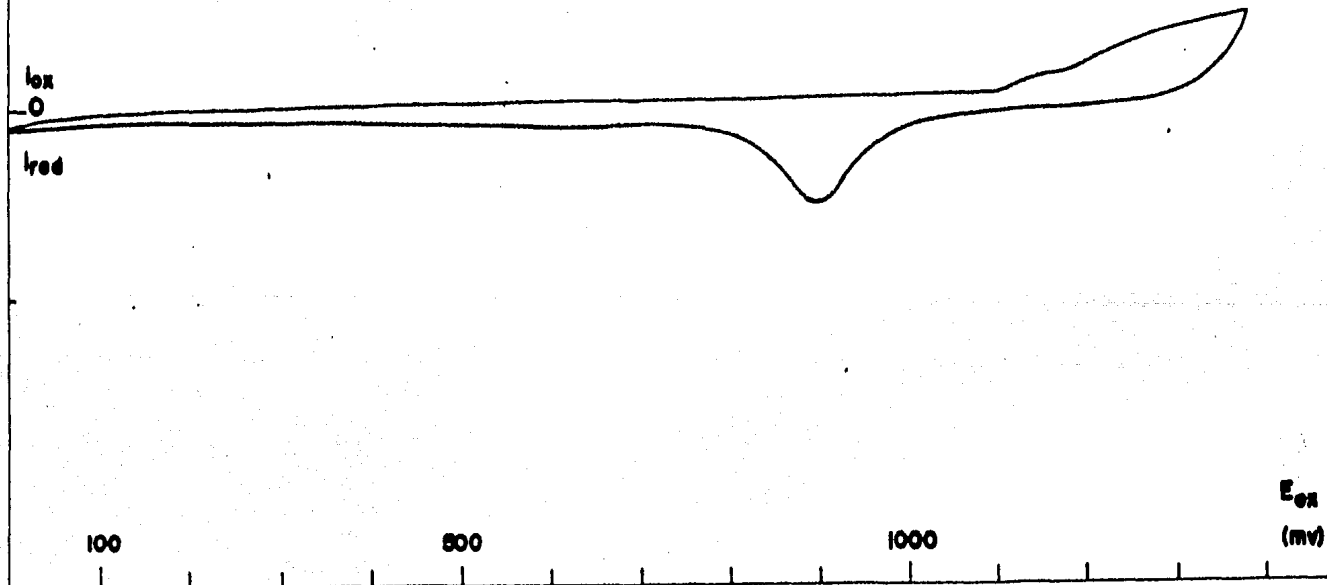


Fig. IV.A.10 Diagrama de capa superficial

del sistema Pd-43% Au, en

H_2SO_4 1 M.

$\cdot 2 \times 10^{-2}$ (mA)

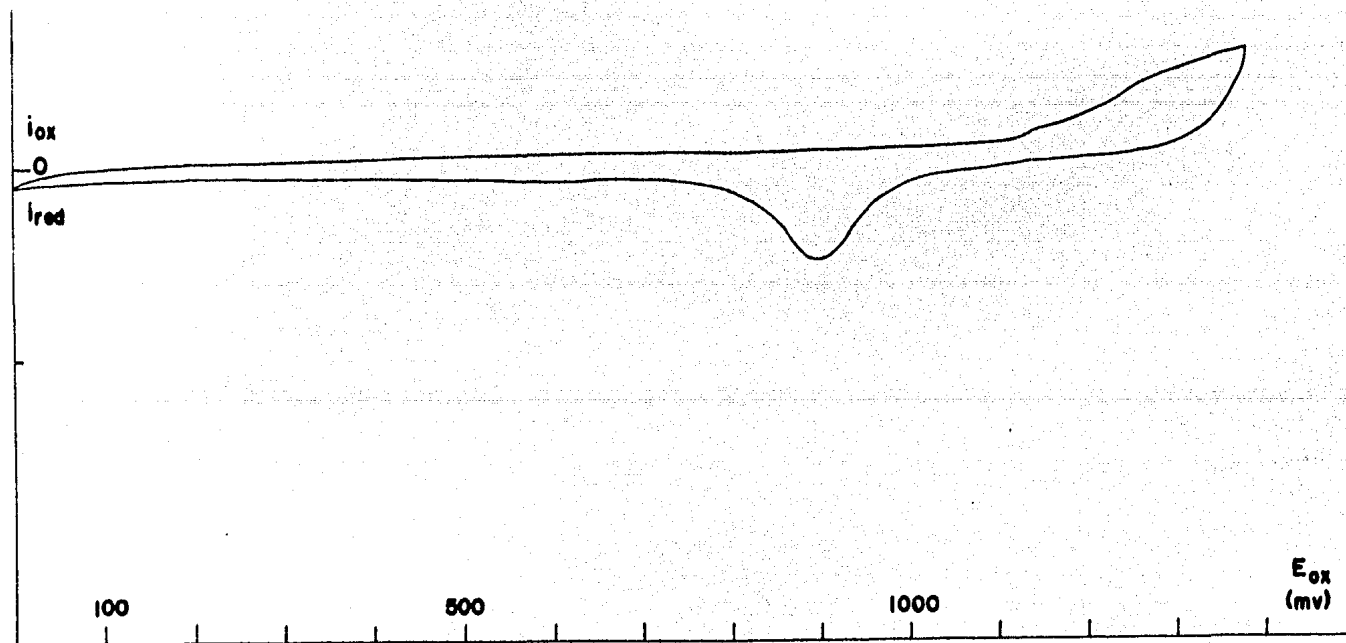


Fig. IV.A.11 Diagrama de capa superficial

del Pd-43% Au, en

H_2SO_4 1 M.

2×10^{-2} (mA)

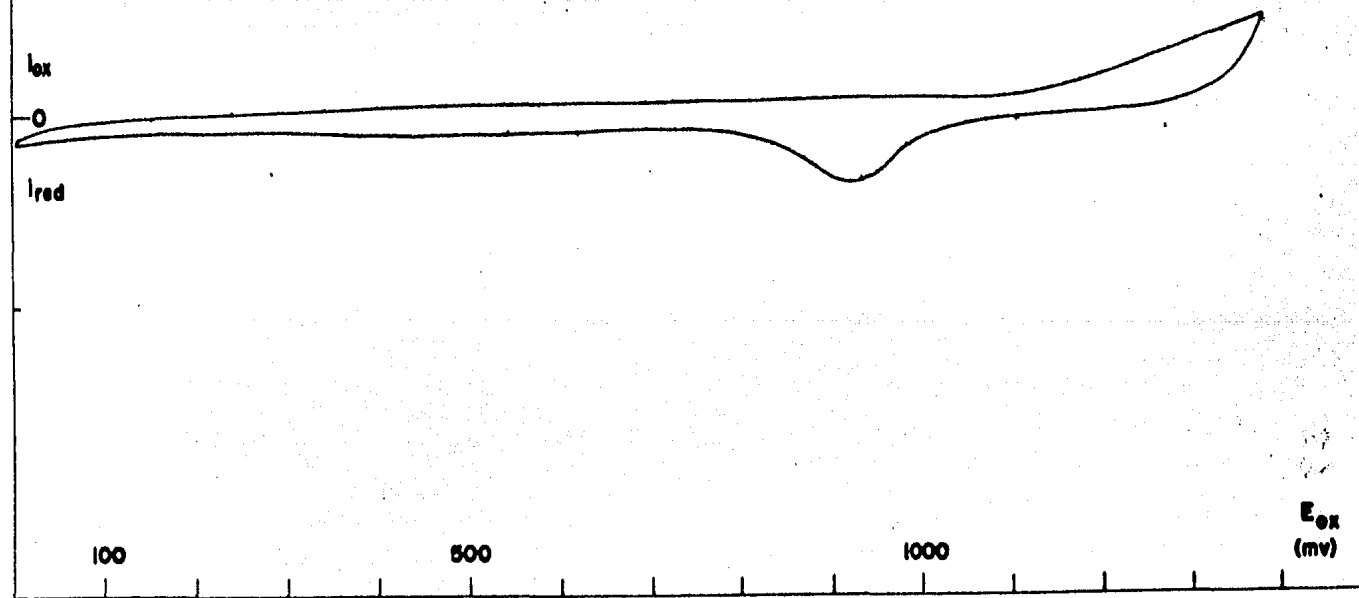


Fig. IV.A.12 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en

HClO_4 1 M.

2×10^{-2} (mA)

i_{ox}

0

i_{red}

100

500

1000

E_{ox}
(mV)

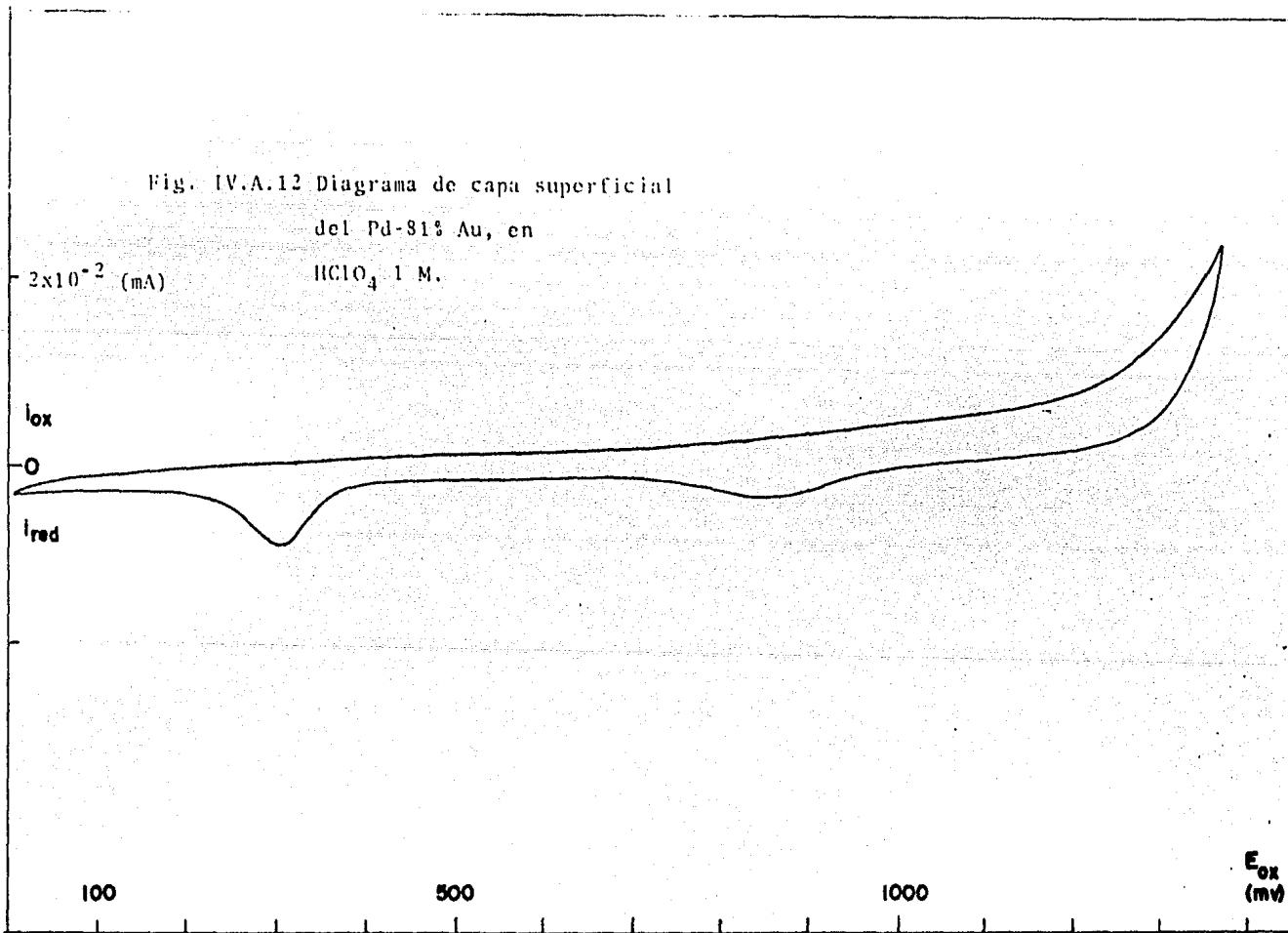


Fig. IV.A.13 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en:

HClO₄ 1 M.

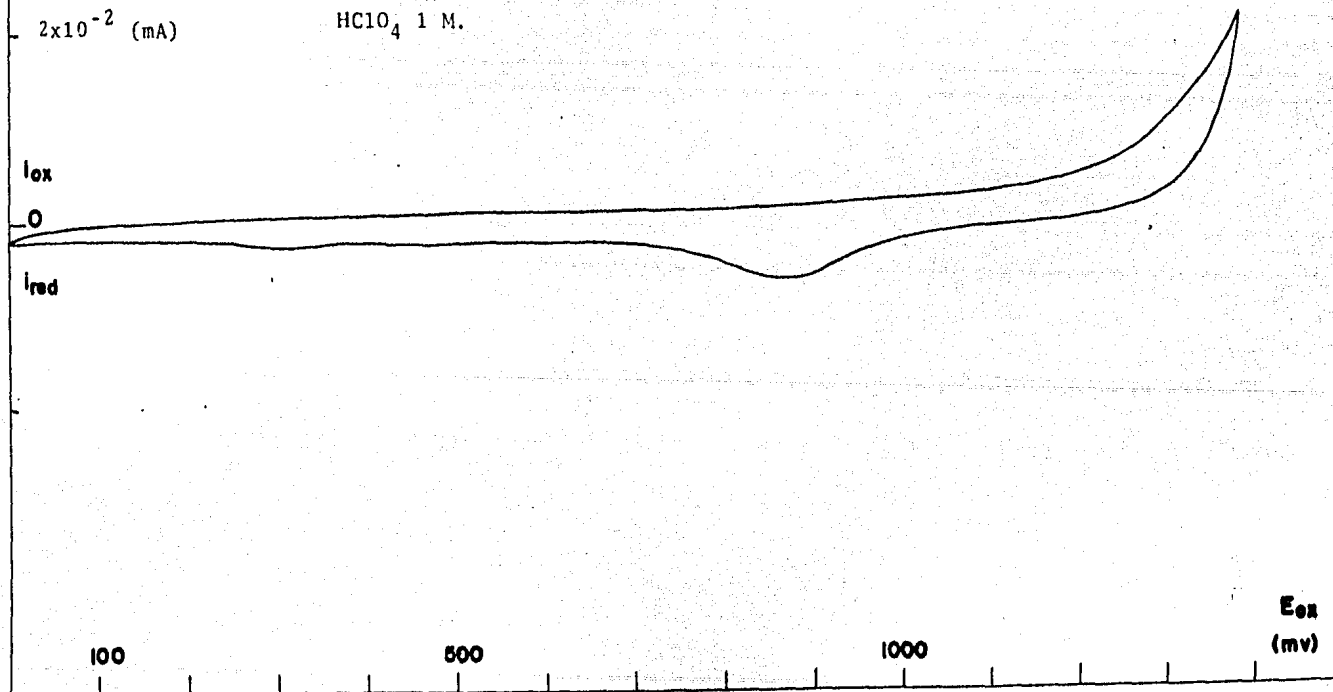


Fig. IV.A.14 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en

HClO_4 1 M.

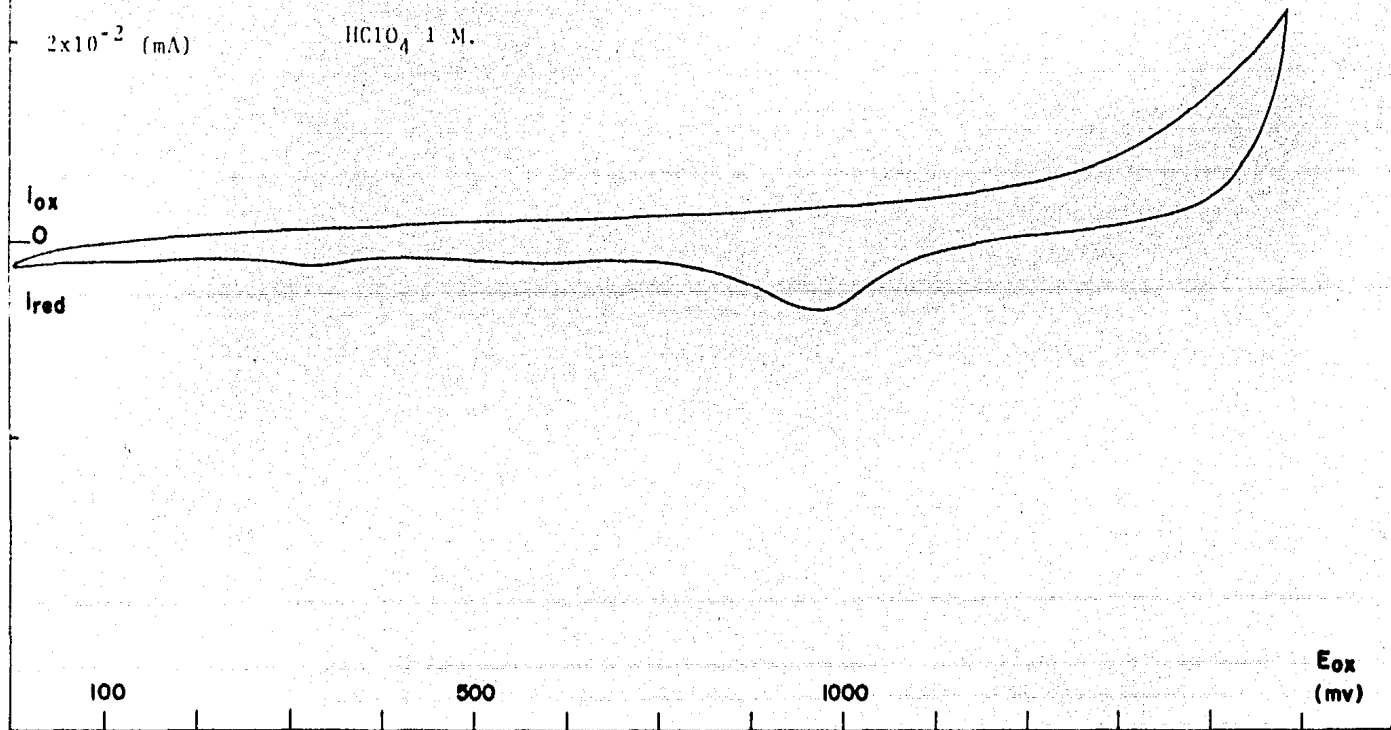


Fig. IV.A.15 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en

H_2SO_4 1 M.

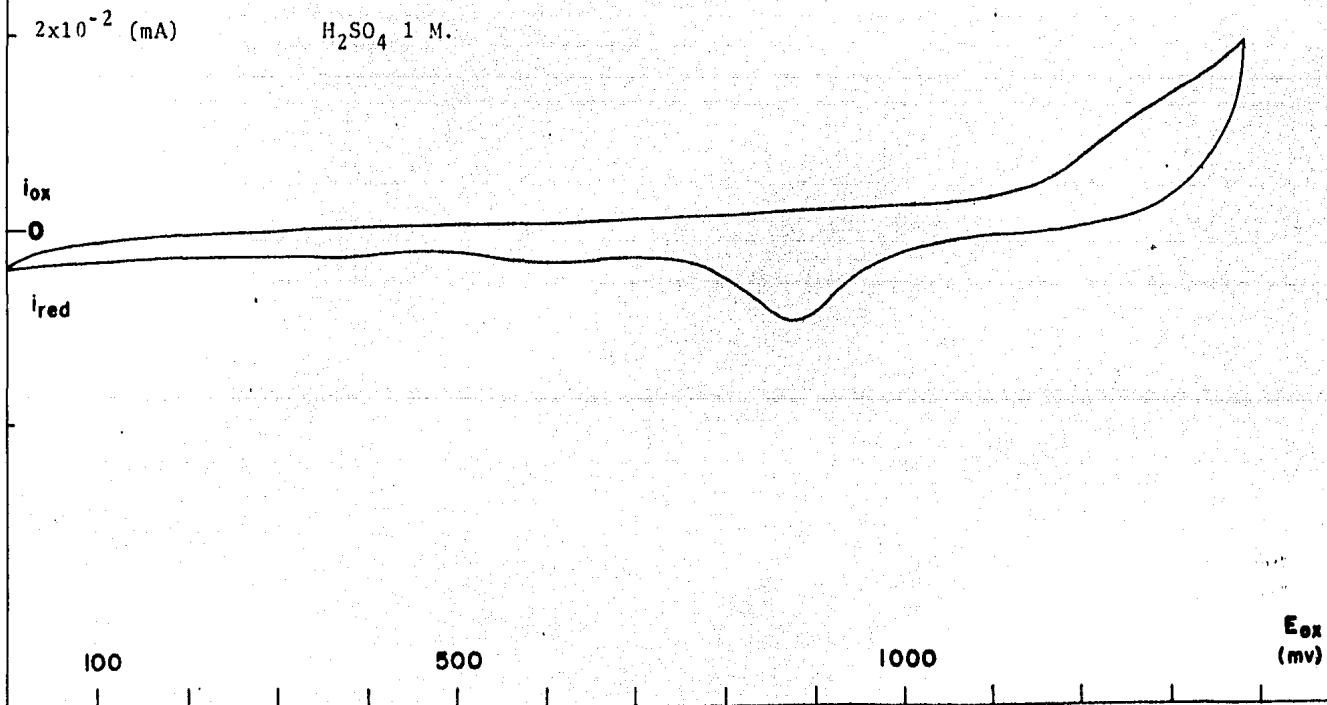


Fig. IV.A.16 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en

H_2SO_4 1 M.

2×10^{-2} (mA)

i_{ox}

0

i_{red}

100

500

1000

E_{ox}
(mv)

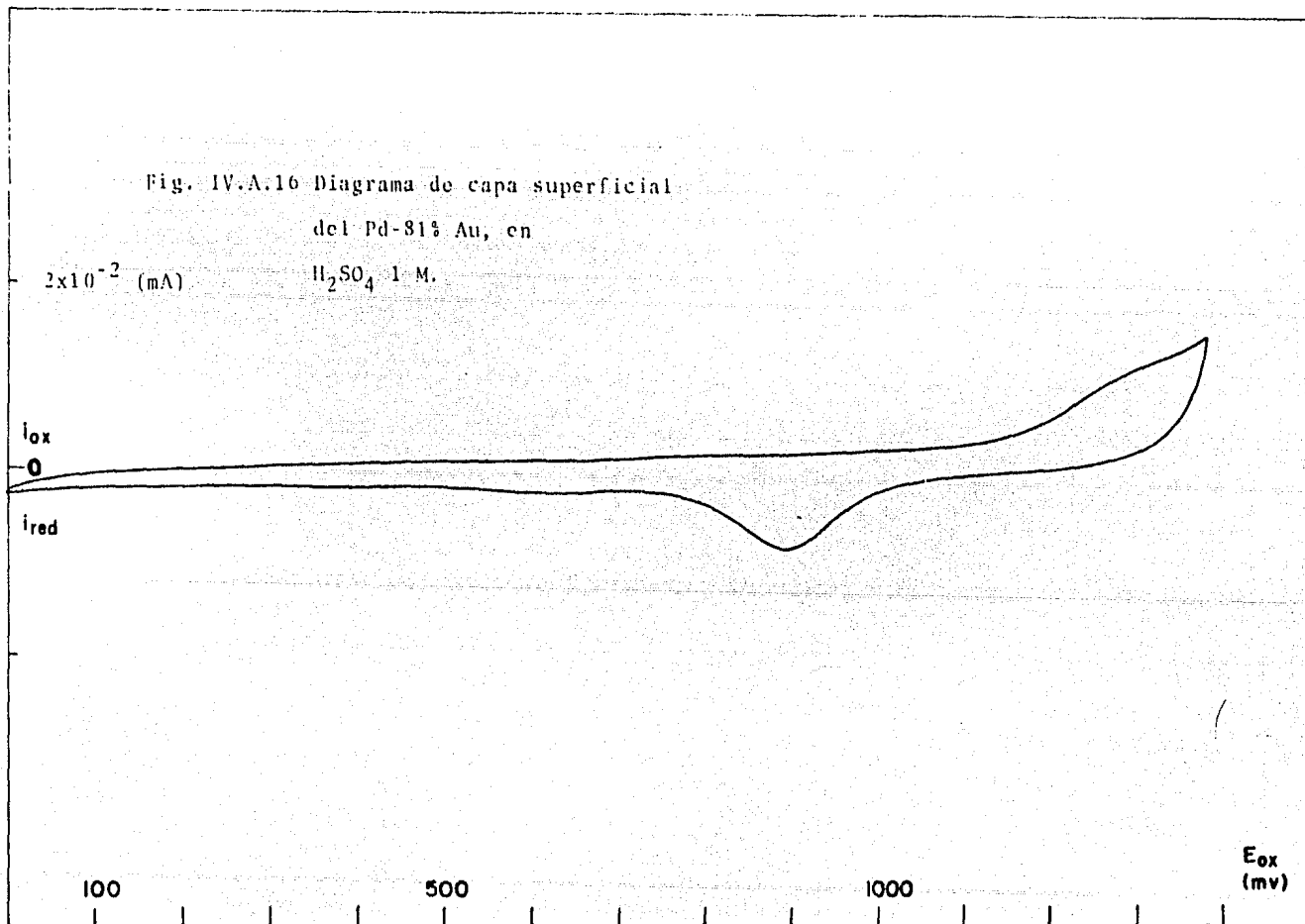
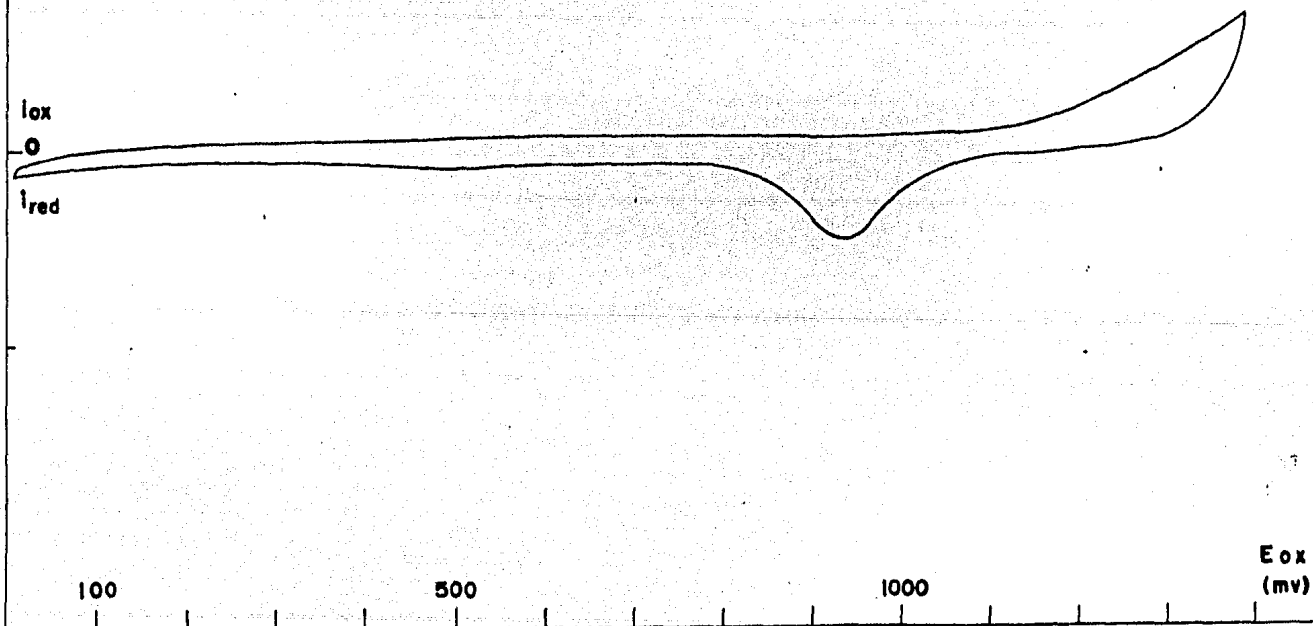


Fig. IV.A.17 Diagrama de capa superficial

del Pd-81% Au, en

2×10^{-2} (mA)

H_2SO_4 1 M.



IV.2.1 Análisis de las curvas intensidad-potencial.

En las figuras IV.A.1 a IV.A.4 se observan claramente 4 zonas:

- a) Zona I, que corresponde a procesos no faradáicos de la doble capa eléctrica.
- b) Zona II, estos picos y los subsecuentes son controlados por la difusión de las especies reaccionantes. Uno de los fenómenos relacionados con esta zona es la adsorción de oxígeno.
- c) Zona III, en esta zona ocurre el desprendimiento de oxígeno.
- d) Zona IV, esta zona se relaciona con la desorción de oxígeno.

En la figura IV.A.5 se observan dos picos. Uno de ellos se encuentra a 890 mV., el cual correspondería al del Au puro, y el otro se observa a 320 mV. aproximadamente, el cual podría corresponder al del Pd, pero se encuentra desplazado en aproximadamente 80 mV. catódicos. Por lo tanto el comportamiento se podría catalogar como el correspondiente al de los metales individuales puros.

En la figura IV.A.6 se observan dos picos de desorción de oxígeno, uno se encuentra a 550 mV. y el otro a 880 mV. El primer pico podría indicar que el comportamiento se va aproximando al de la aleación, es decir, mientras más pulido en forma mecánica se realice, más vamos penetrando en el electrodo y acercándonos al centro, donde es mayor la probabilidad de encontrar a la aleación propiamente dicha, lo cual es corroborado por la forma en que se realizó la aleación. El otro pico corresponde al del Au.

En la figura IV.A.7 únicamente se observa un pico de desorción de oxígeno, el cual por estar ubicado a 910 mV. podría

corresponder al Au. También se observa una pequeña inflexión en - 520 mV., la cual podría corresponder a la presencia de la aleación. La fuerte inclinación que se observa en el voltamograma es debida a que el sistema estaba desestabilizado.

La figura IV.A.8 es muy similar a la figura anterior, - fig.IV.A.7, con un solo pico de desorción de oxígeno ubicado a -- 890 mV. y una pequeña inflexión en 600 mV.

La figura IV.A.9 es muy similar a las anteriores. No se observa ninguna inflexión.

La figura IV.A.10 es muy similar a la figura IV.A.9, ya que nuevamente aparece un solo pico de desorción de oxígeno, a -- 900 mV., pese a que se sigue puliendo en forma mecánica no hubo - ningún cambio, lo cual implicaría que el electrodo se encontraría muy homogéneo en su composición.

La figura IV.A.11 presenta un solo pico de desorción - de oxígeno, que se encuentra a 920 mV., por lo cual podría corresponder al del Au puro. No se observa pico de desorción de oxígeno para el Pd. Esto podría indicar que no se encuentra Pd presente - en la superficie del electrodo, o el Au es mayoritario.

La figura IV.A.12 muestra dos picos de desorción de O_2 . Uno se localiza a 860 mV. y el otro en 310 mV. El primero podría - corresponder al del Au puro, el cual estaría en menor cantidad -- que el Pd, o al haber más Au presente se estaría favoreciendo la - disolución del Pd.

En la figura IV.A.13, sólo se aprecia un pico de desorción del O_2 en 880 mV., el cual corresponde al del Au puro -----
---, el pico de desorción de O_2 para el Pd ha desaparecido por --

completo. Esto podría indicar que el Pd se encontraba en su gran mayoría ubicado en la superficie del electrodo y al pulirlo en forma mecánica éste es eliminado del electrodo.

En la figura IV.A.14 nuevamente se presenta un solo pico de desorción de O_2 , el cual se encuentra a 980 mV., lo cual indica que ahora si tenemos el Au puro. No se observa pico de desorción de O_2 para el Pd, aunque se observa una pequeña inflexión en 340 mV.

La figura IV.A.15 presenta un solo pico de desorción de O_2 , ubicado en 880 mV., el cual corresponde al del Au puro, se observan pequeñas inflexiones, las cuales pueden ser debidas a pequeñas alteraciones en el sistema.

La figura IV.A.16 no muestra ninguna diferencia respecto a la figura IV.A.15, es decir hay un solo pico de desorción para el O_2 , en 890 mV., correspondiendo al Au puro.

La figura IV.A.17 no presenta ninguna diferencia con respecto a las figuras anteriores, con excepción de que el pico de desorción del O_2 se ubica en 930 mV. El cual también corresponde al del Au puro.

IV.3 Obtención de los diagramas de Tafel.

El dispositivo experimental para obtener los datos necesarios para la construcción de los diagramas de Tafel consistía principalmente en un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior, incluido el aparato de medición. El sistema electródico consistió de tres electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito de polarización.

Objetivo.

Obtener diagramas de Tafel para los diferentes electrodos, en diferentes electrólitos.

Material.

- .- Potenciostato-galvanostato, modelo PAR-173.
- .- Celda de tres electrodos.
- .- Recipiente: vaso de precipitados de 450 ml.
- .- Agitador Sybron/Thermoline. Modelo 1000.
- .- Soluciones de H_2SO_4 y $HClO_4$ 1M, preparadas con iguales reactivos utilizados en voltametría cíclica.
- .- Agua destilada libre de cloruros.

Electrodos de trabajo.

Los mismos que en el caso de voltametría cíclica.

Procedimiento.

Con el potenciostato se fijaba un potencial, y en el mismo después de 5 minutos se procedía a leer la intensidad de corriente registrada. Posteriormente se incrementaba el potencial en 30 mV. y se volvía a efectuar la lectura.

Antes de comenzar las experiencias se burbujeaba N_2 durante 5 minutos. Las experiencias se realizaron con agitación constante y a una temperatura aproximada de $25^{\circ}C$.

El potencial aplicado fué entre 1.200 y 1.710 V. en la mayoría de los casos, debido a que si se aplicaba un potencial mayor el electrodo sufría una fuerte oxidación, variando su composición superficial, por lo que era necesario efectuar una reducción y posterior pulido mecánico para eliminar las capas de óxido presentes.

Tabla IV.1 Datos experimentales obtenidos
para el trazo de la pendiente
de Tafel para el Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.26	0.00037	-1.83	1.62	0.00216	-1.07
1.29	0.00033	-1.88	1.65	0.00307	-0.91
1.32	0.00036	-1.84	1.68	0.00454	-0.74
1.35	0.00039	-1.81	1.71	0.00712	-0.55
1.38	0.00045	-1.75	1.74	0.01227	-0.31
1.41	0.00051	-1.69	1.77	0.02459	-0.01
1.44	0.00060	-1.62	1.80	0.05606	0.34
1.47	0.00070	-1.56	1.83	0.15750	0.79
1.50	0.00084	-1.48	1.86	0.51700	1.30
1.53	0.00100	-1.40	1.89	1.00380	1.59
1.56	0.00128	-1.29	1.92	1.15540	1.65
1.59	0.00170	-1.17	1.95	2.13000	1.92

Fig. IV.B.1 Diagrama de Tafel para
Au, en H_2SO_4 1 M.

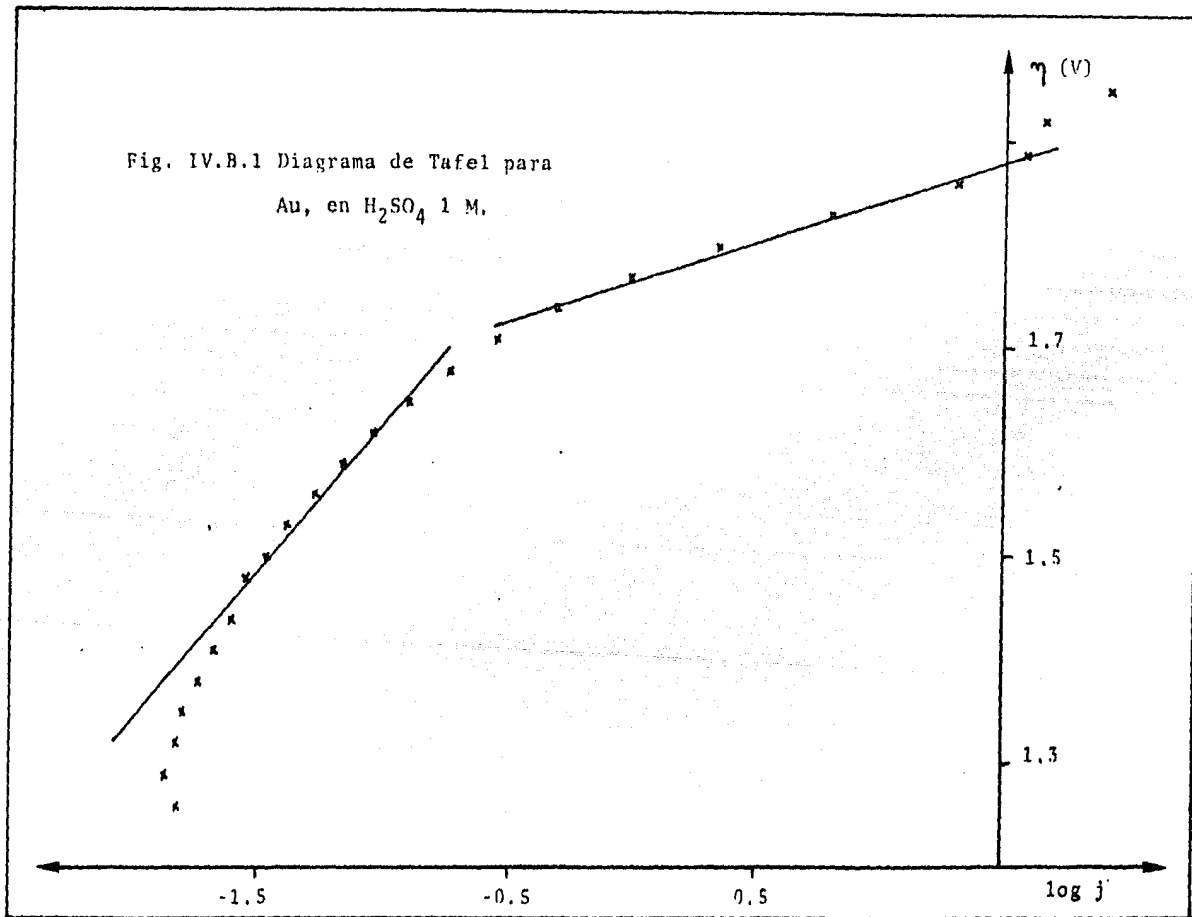


Tabla IV.2 Datos experimentales obtenidos
para el trazo de la pendiente
de Tafel para el Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.20	0.00012	-2.32	1.59	0.00120	-1.32
1.23	0.00012	-2.32	1.62	0.00180	-1.14
1.26	0.00018	-2.14	1.65	0.00310	-0.91
1.29	0.00018	-2.14	1.68	0.00560	-0.65
1.32	0.00022	-2.06	1.71	0.01100	-0.36
1.35	0.00026	-1.98	1.74	0.02200	-0.06
1.38	0.00036	-1.84	1.77	0.04200	0.21
1.41	0.00042	-1.78	1.80	0.13000	0.71
1.44	0.00048	-1.72	1.83	0.39000	1.18
1.47	0.00060	-1.62	1.86	0.80000	1.49
1.50	0.00068	-1.57	1.89	1.35000	1.72
1.53	0.00080	-1.50	1.92	1.90000	1.87
1.56	0.00090	-1.45	1.95	1.90000	1.87

Fig. IV.B.2 Diagrama de Tafel para
Au, en HClO_4 1 M.

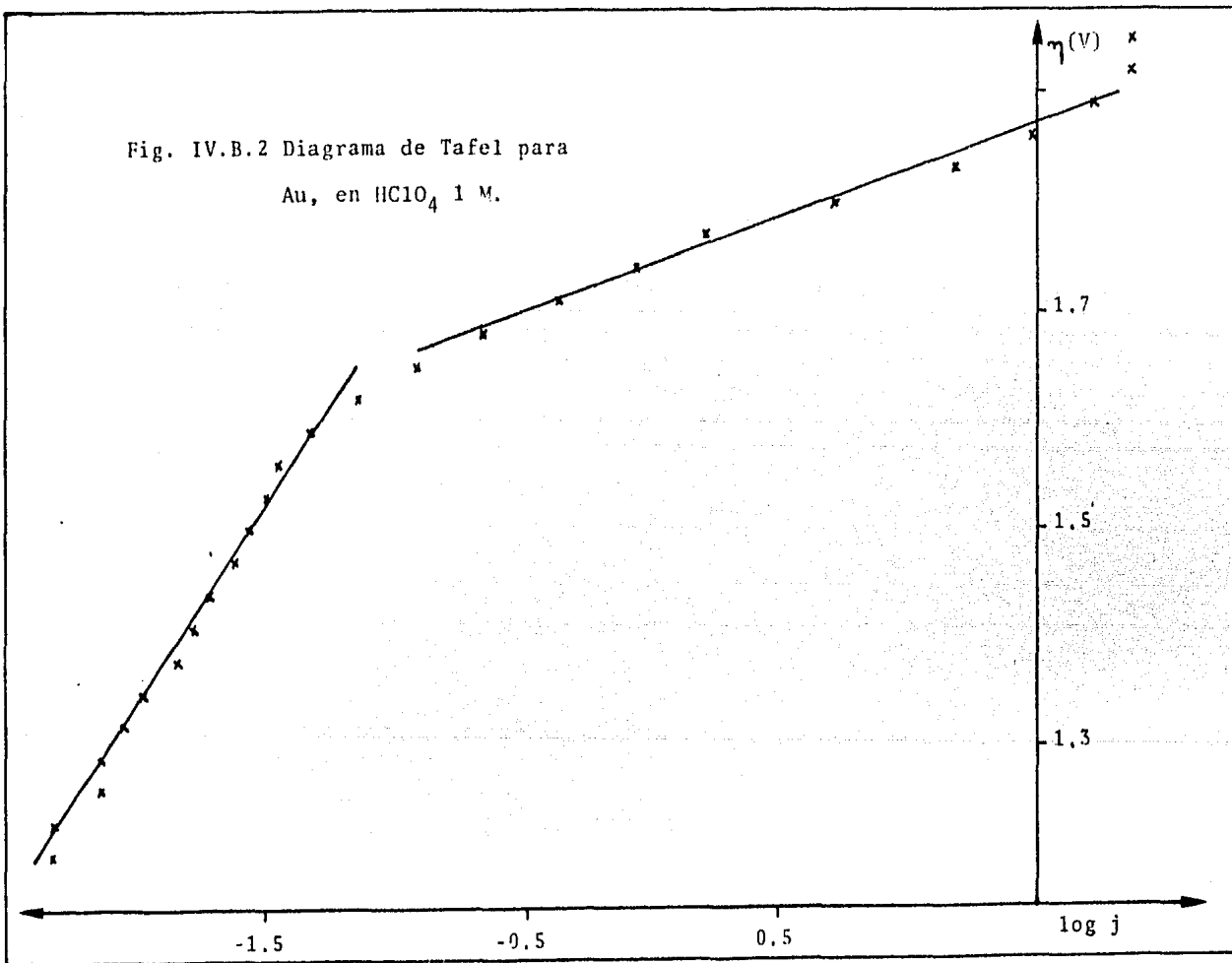


Tabla IV.3 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el Pd, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.01	0.04	-1.39	1.37	0.42	-0.37
1.04	0.08	-1.09	1.40	0.70	-0.15
1.07	0.08	-1.09	1.43	1.10	0.04
1.10	0.08	-1.09	1.45	1.70	0.23
1.13	0.08	-1.09	1.49	3.00	0.47
1.16	0.09	-1.04	1.52	3.50	0.54
1.19	0.09	-1.04	1.55	4.60	0.66
1.22	0.09	-1.04	1.58	6.00	0.77
1.25	0.10	-1.00	1.61	7.40	0.86
1.28	0.11	-0.95	1.64	8.50	0.92
1.31	0.16	-0.79	1.67	10.0	1.00
1.34	0.26	-0.58	1.70	12.0	1.08

Fig. IV.B.3 Diagrama de Tafel para
Pd, en H_2SO_4 1 M.

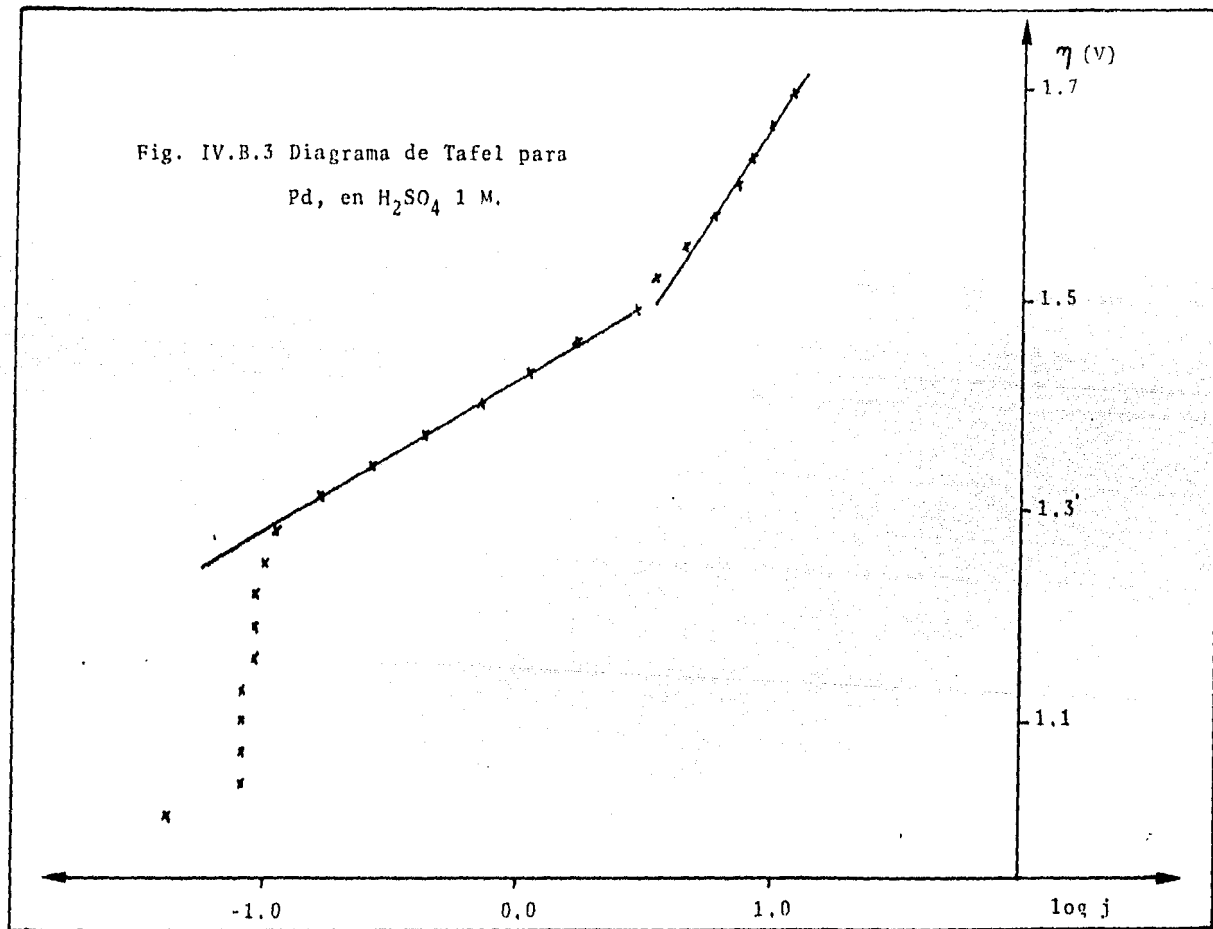


Tabla IV.4 Datos experimentales obtenidos
para el trazo de la pendiente
de Tafel para el Pd, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0054	-2.26	1.38	0.2800	-0.55
1.05	0.0040	-2.39	1.41	0.4700	-0.32
1.08	0.0038	-2.42	1.44	0.7400	-0.13
1.11	0.0038	-2.42	1.47	1.1000	0.04
1.14	0.0038	-2.42	1.50	1.6000	0.20
1.17	0.0046	-2.33	1.53	2.2000	0.34
1.20	0.0068	-2.16	1.56	2.8000	0.44
1.23	0.0120	-1.92	1.59	3.2000	0.50
1.26	0.0220	-1.65	1.62	3.4000	0.53
1.29	0.0390	-1.40	1.65	4.8000	0.68
1.32	0.0730	-1.13	1.68	8.2000	0.91
1.35	0.1400	-0.85	1.71	13.000	1.11

Fig. IV.B.4 Diagrama de Tafel para Pd, en HClO₄ 1 M.

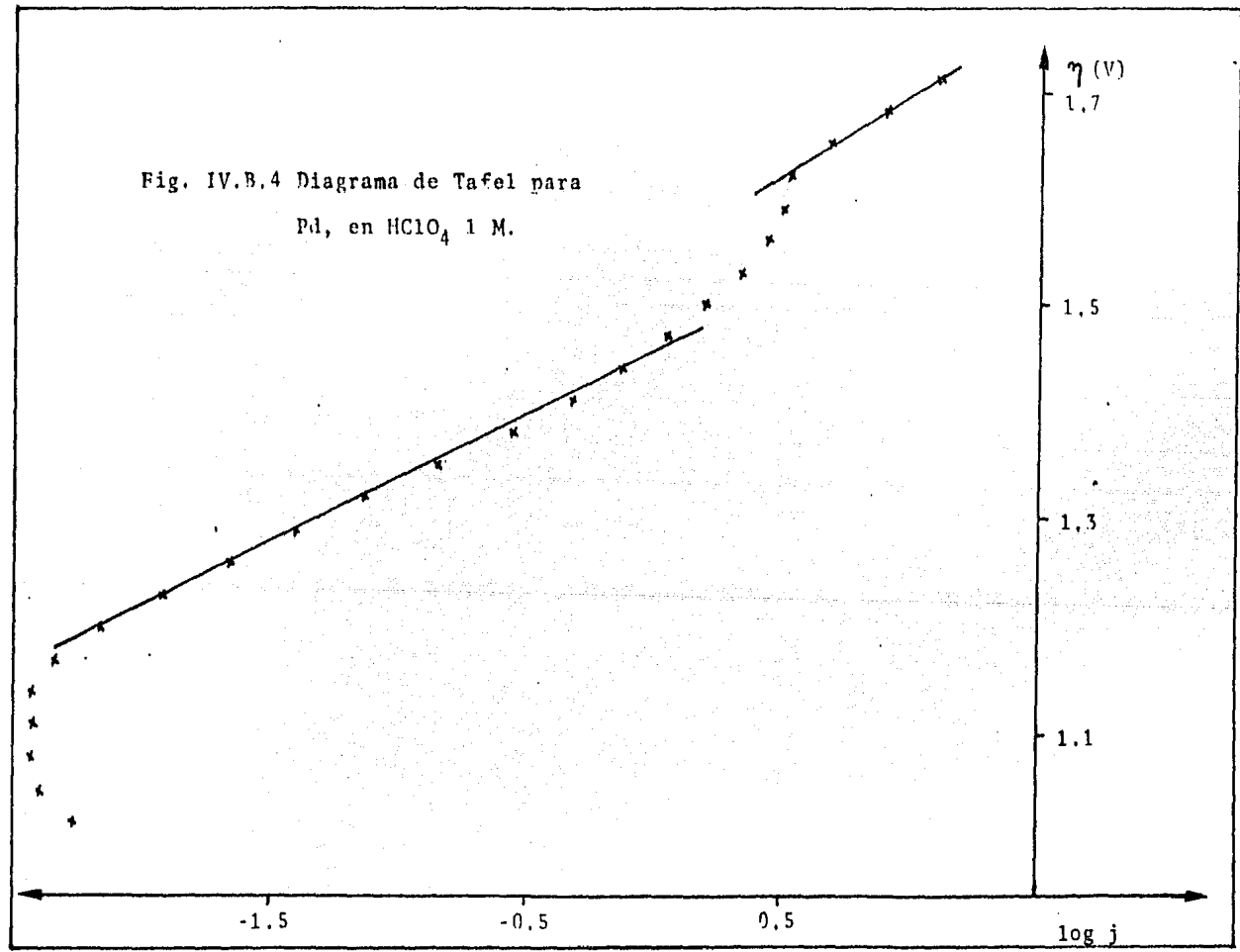


Tabla IV.5 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema ----
 Pd-43% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0140	-1.55	1.47	0.22	-0.350
1.05	0.0170	-1.46	1.50	0.31	-0.200
1.08	0.0170	-1.46	1.53	0.42	-0.075
1.11	0.0170	-1.46	1.56	0.55	0.041
1.14	0.0160	-1.49	1.59	0.65	0.110
1.17	0.0160	-1.49	1.62	0.70	0.140
1.20	0.0175	-1.45	1.65	0.80	0.200
1.23	0.0175	-1.45	1.68	1.20	0.380
1.26	0.0200	-1.39	1.71	1.70	0.530
1.29	0.0220	-1.35	1.74	2.60	0.710
1.32	0.0280	-1.25	1.77	5.00	1.000
1.35	0.0400	-1.09	1.80	9.00	1.250
1.38	0.0600	-0.92	1.83	15.0	1.470
1.41	0.0960	-0.71	1.86	24.0	1.680
1.44	0.1500	-0.52	1.89	35.0	1.840

Fig. IV.B.5 Diagrama de Tafel para sistema Pd-43% Au, en HClO_4 1 M.

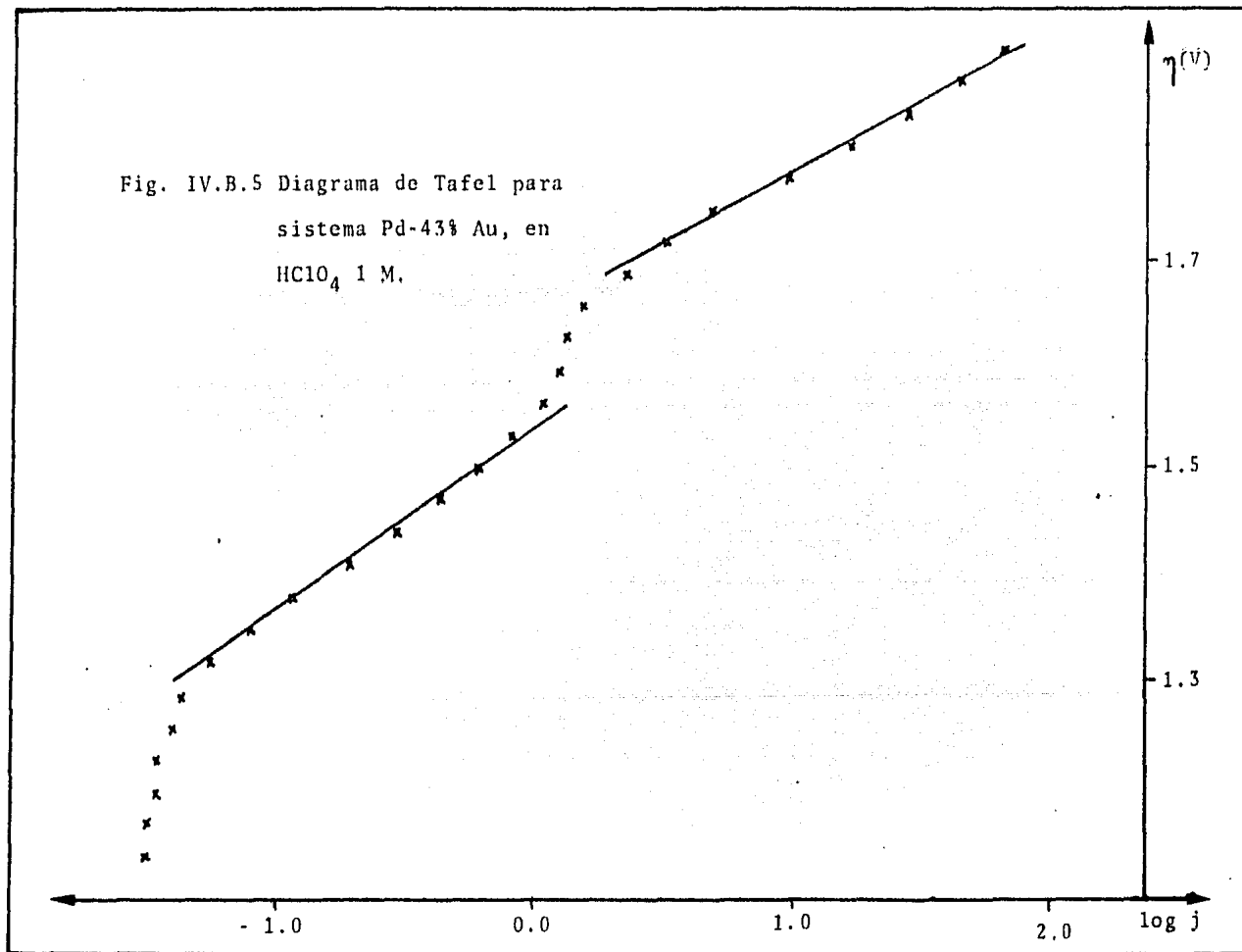


Tabla IV.6 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.011	-1.65	1.38	0.032	-1.190
1.05	0.011	-1.65	1.41	0.044	-1.050
1.08	0.011	-1.65	1.44	0.058	-0.930
1.11	0.012	-1.61	1.47	0.084	-0.770
1.14	0.012	-1.61	1.50	0.130	-0.580
1.17	0.013	-1.58	1.53	0.170	-0.460
1.20	0.013	-1.58	1.56	0.250	-0.300
1.23	0.013	-1.58	1.59	0.340	-0.160
1.26	0.015	-1.52	1.62	0.460	-0.036
1.29	0.017	-1.46	1.65	0.600	0.079
1.32	0.020	-1.39	1.68	0.870	0.240
1.35	0.025	-1.30	1.71	1.000	0.301

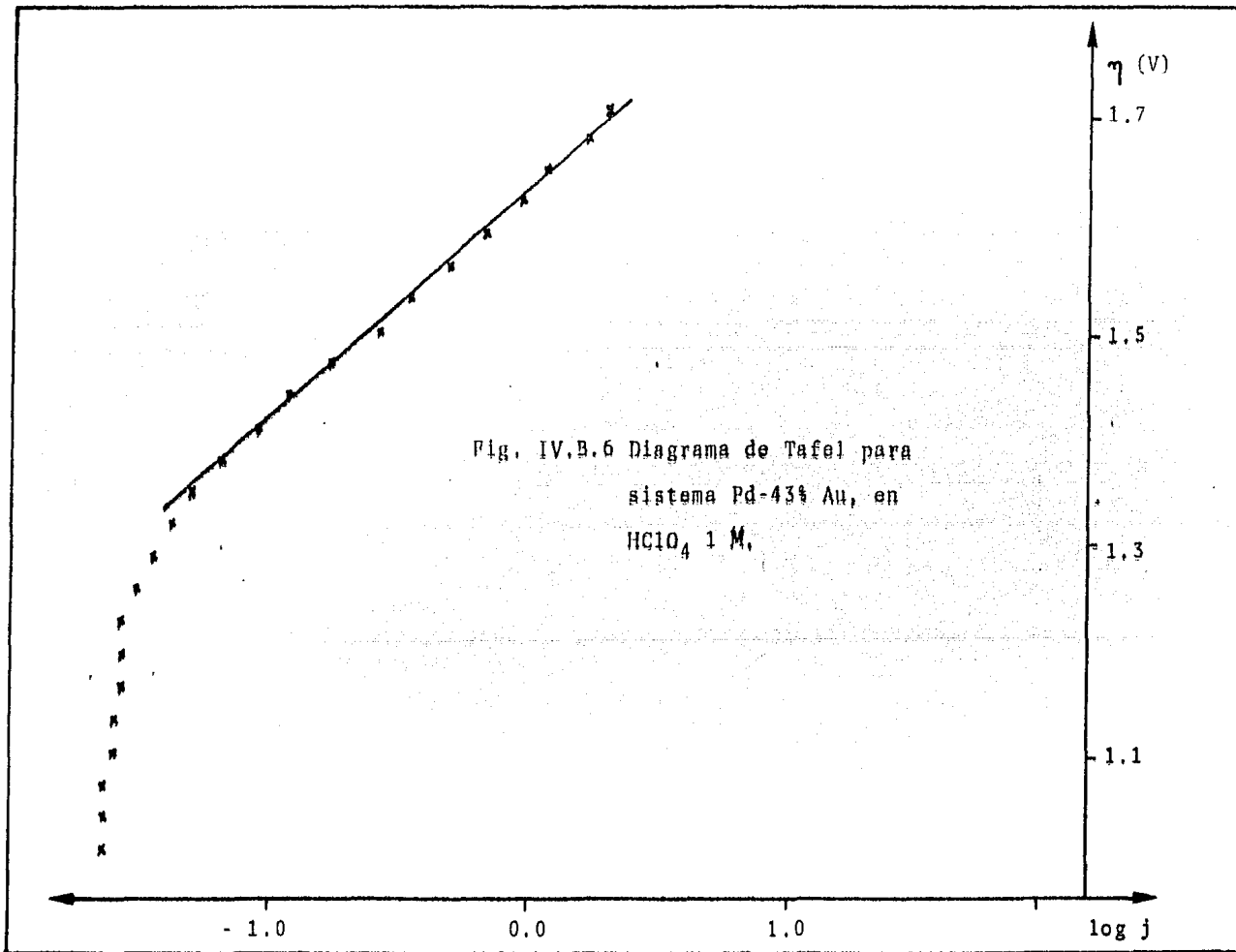


Tabla IV.7 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.11	-0.65	1.38	0.12	-0.61
1.05	0.10	-0.69	1.41	0.13	-0.58
1.08	0.10	-0.69	1.44	0.15	-0.52
1.11	0.10	-0.69	1.47	0.16	-0.49
1.14	0.10	-0.69	1.50	0.19	-0.42
1.17	0.10	-0.69	1.53	0.23	-0.33
1.20	0.10	-0.69	1.56	0.28	-0.25
1.23	0.09	-0.74	1.59	0.35	-0.15
1.26	0.10	-0.69	1.62	0.42	-0.07
1.29	0.10	-0.69	1.65	0.54	0.03
1.32	0.11	-0.65	1.68	0.68	0.13
1.35	0.11	-0.65	1.71	0.85	0.23

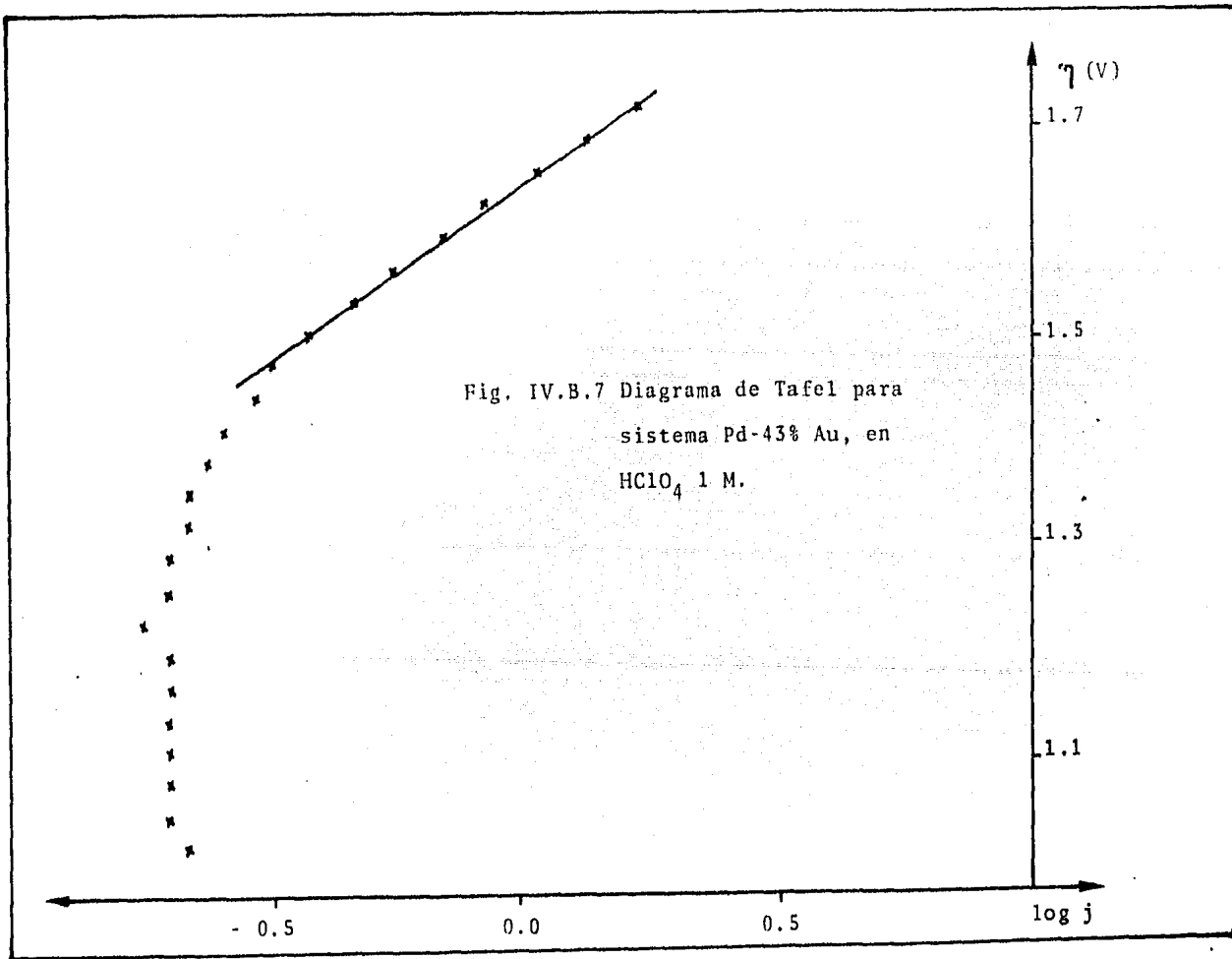


Tabla IV.8 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0230	-1.33	1.38	0.0500	-1.00
1.05	0.0240	-1.31	1.41	0.0580	-0.93
1.08	0.0260	-1.28	1.44	0.0640	-0.89
1.11	0.0300	-1.22	1.47	0.0740	-0.82
1.14	0.0320	-1.19	1.50	0.0900	-0.74
1.17	0.0330	-1.18	1.53	0.1200	-0.62
1.20	0.0350	-1.15	1.56	0.1500	-0.52
1.23	0.0370	-1.13	1.59	0.1900	-0.42
1.26	0.0380	-1.11	1.62	0.2500	-0.30
1.29	0.0410	-1.08	1.65	0.3200	-0.19
1.32	0.0440	-1.05	1.68	0.4000	-0.09
1.35	0.0470	-1.02	1.71	0.5000	0.00

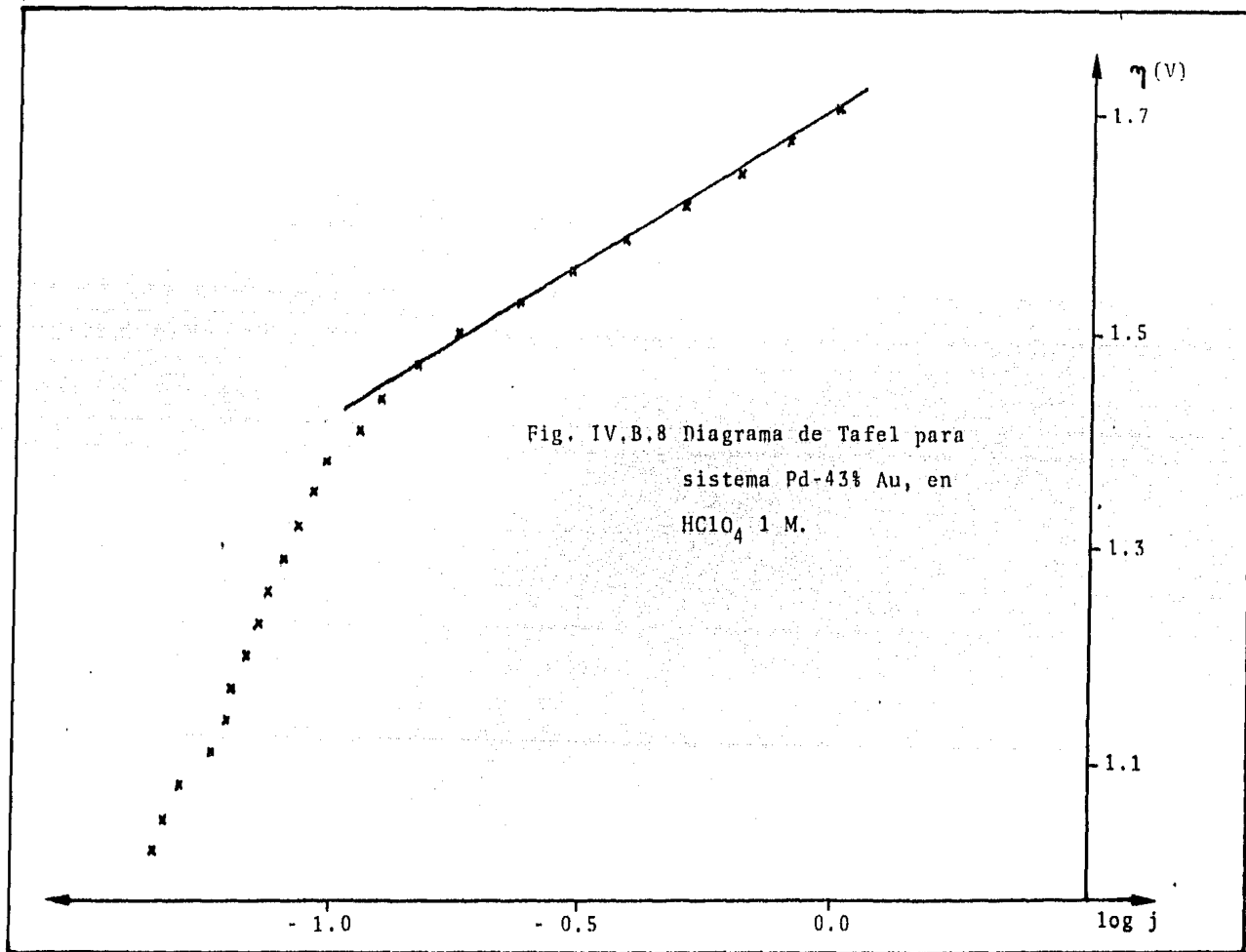


Tabla IV.9 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0048	-2.01	1.38	0.013	-1.58
1.05	0.0048	-2.01	1.41	0.014	-1.55
1.08	0.0048	-2.01	1.44	0.016	-1.49
1.11	0.0052	-1.98	1.47	0.010	-1.42
1.14	0.0058	-1.93	1.50	0.024	-1.31
1.17	0.0066	-1.87	1.53	0.029	-1.23
1.20	0.0072	-1.84	1.56	0.038	-1.11
1.23	0.0076	-1.81	1.59	0.049	-1.01
1.26	0.0086	-1.76	1.62	0.074	-0.83
1.29	0.0094	-1.72	1.65	0.120	-0.62
1.32	0.0100	-1.69	1.68	0.180	-0.44
1.35	0.0120	-1.61	1.71	0.280	-0.25

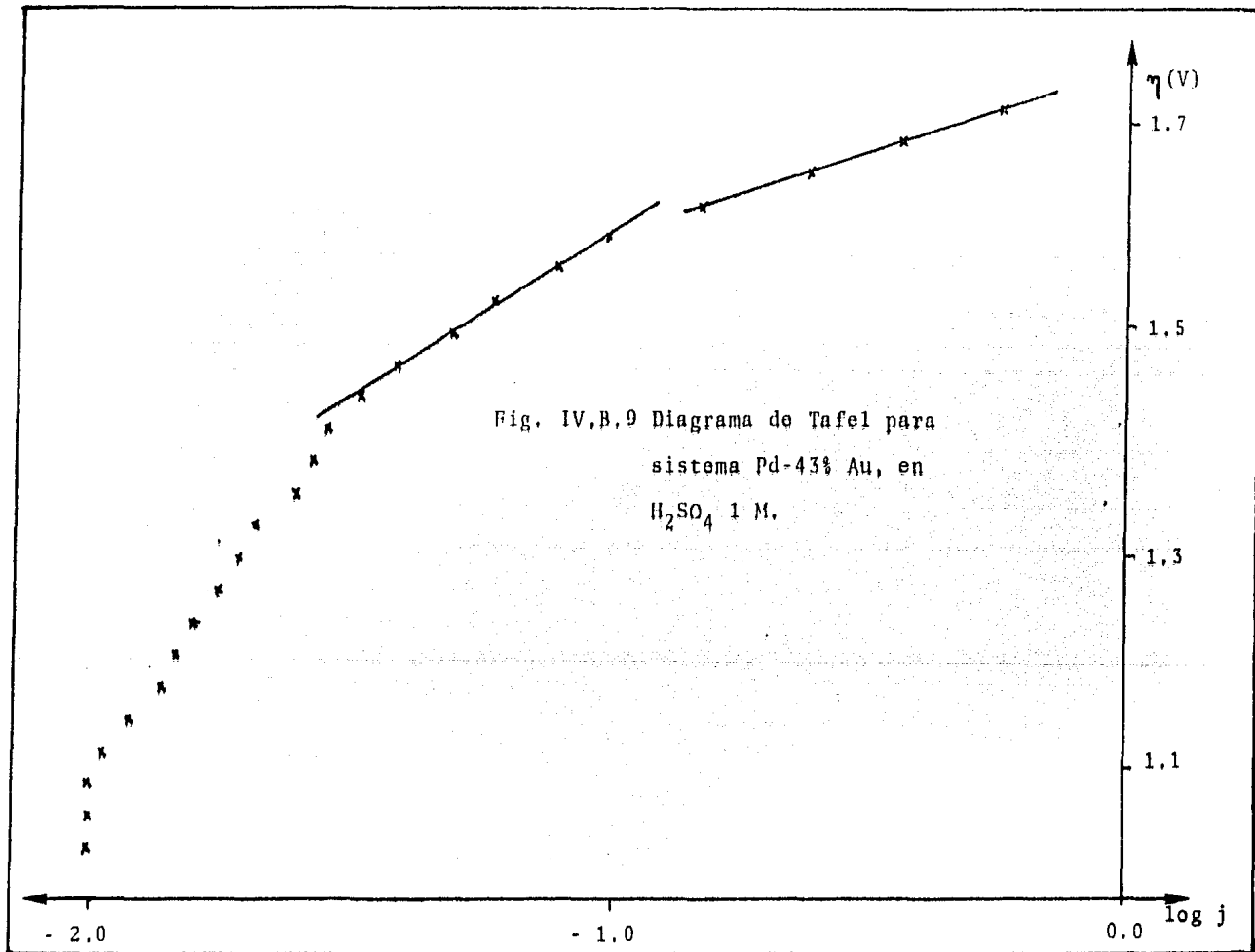


Tabla IV.10 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente de
 Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0056	-1.95	1.38	0.0030	-1.79
1.05	0.0056	-1.95	1.41	0.0100	-1.69
1.08	0.0056	-1.95	1.44	0.0125	-1.60
1.11	0.0056	-1.95	1.47	0.0150	-1.52
1.14	0.0056	-1.95	1.50	0.0200	-1.39
1.17	0.0056	-1.95	1.53	0.0280	-1.25
1.20	0.0054	-1.96	1.56	0.0390	-1.11
1.25	0.0050	-2.00	1.59	0.0540	-0.96
1.26	0.0052	-1.98	1.62	0.0820	-0.78
1.29	0.0056	-1.95	1.65	0.1300	-0.58
1.32	0.0063	-1.89	1.68	0.2000	-0.39
1.35	0.0070	-1.85	1.71	0.3200	-0.19

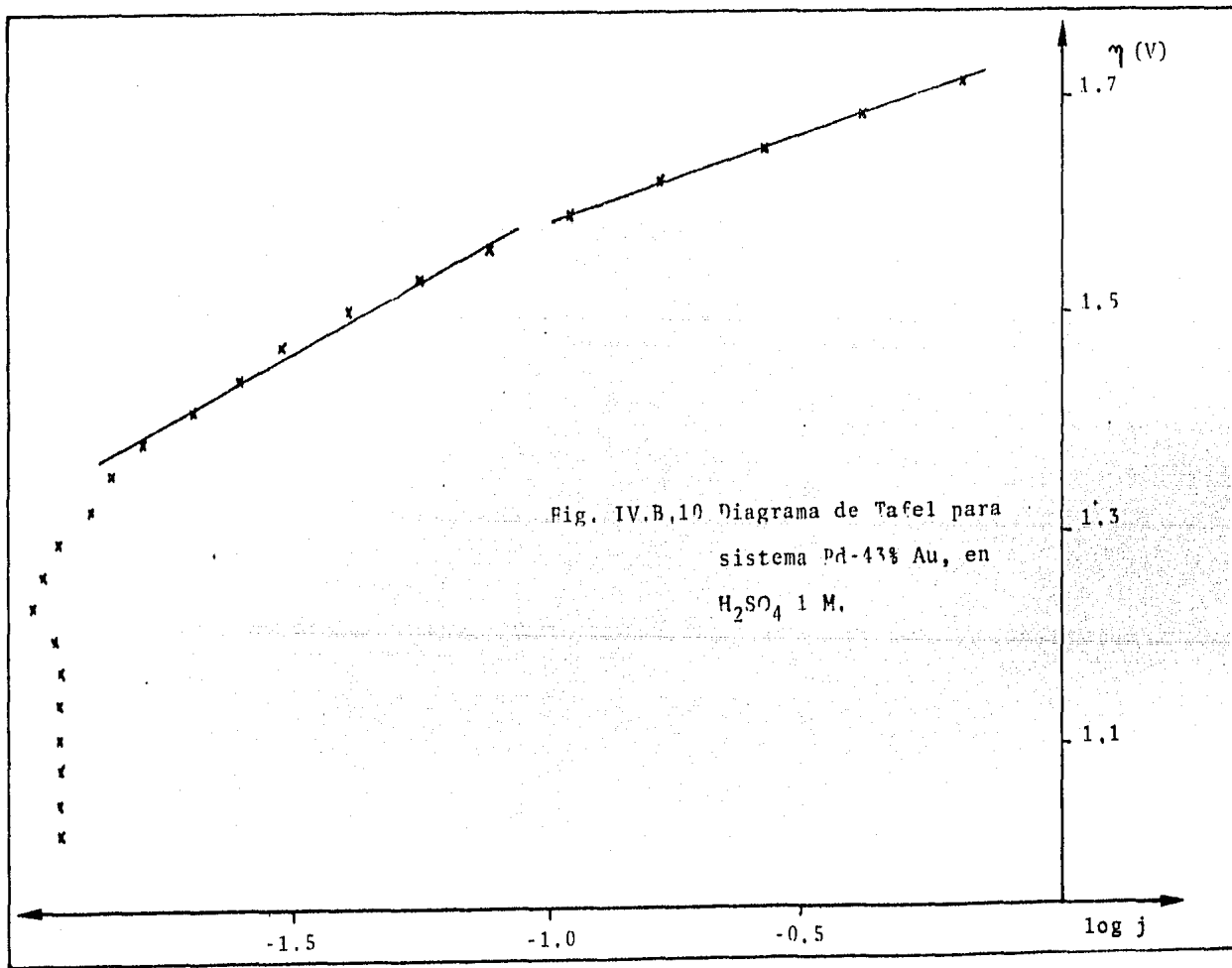


Tabla IV.11 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente de
 Tafel para el sistema -----
 Pd-43% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0050	-2.00	1.38	0.0067	-1.87
1.05	0.0044	-2.05	1.41	0.0081	-1.79
1.08	0.0044	-2.05	1.44	0.0100	-1.69
1.11	0.0044	-2.05	1.47	0.0125	-1.60
1.14	0.0047	-2.02	1.50	0.0155	-1.50
1.17	0.0051	-1.99	1.53	0.0200	-1.39
1.20	0.0053	-1.97	1.56	0.0255	-1.29
1.23	0.0040	-2.09	1.59	0.0370	-1.13
1.26	0.0040	-2.09	1.62	0.0510	-0.99
1.29	0.0042	-2.07	1.65	0.0780	-0.80
1.32	0.0048	-2.01	1.68	0.1250	-0.60
1.35	0.0056	-1.95	1.71	0.2100	-0.37

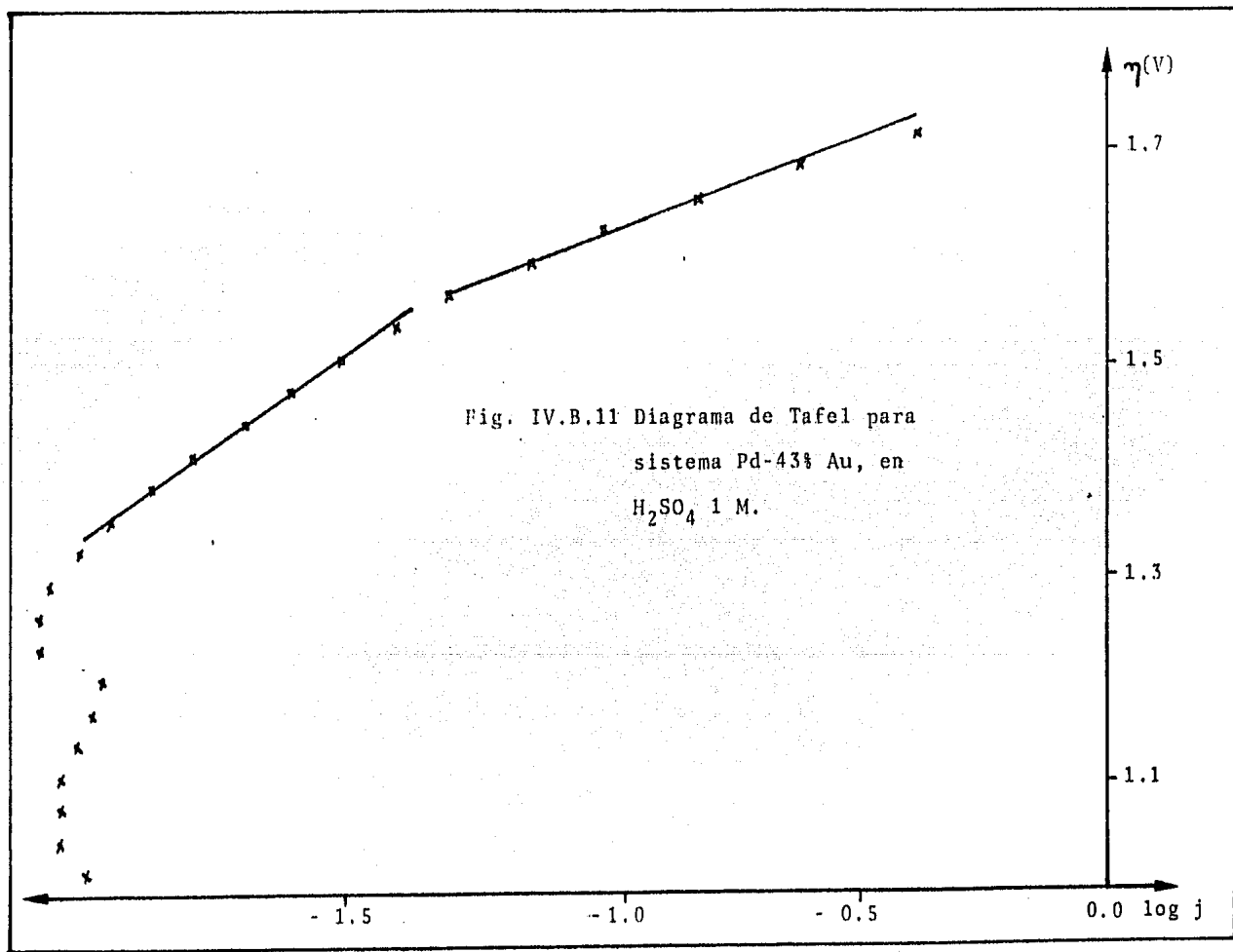


Tabla IV.12 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en HClO_4 1 M.

E	i	log j	E	i	log j
(V)	(mA)		(V)	(mA)	
1.02	0.015	-1.67	1.41	0.048	-1.16
1.05	0.013	-1.71	1.44	0.066	-1.02
1.08	0.016	-1.64	1.47	0.092	-0.88
1.11	0.016	-1.64	1.50	0.130	-0.73
1.14	0.017	-1.61	1.53	0.190	-0.56
1.17	0.021	-1.52	1.56	0.260	-0.43
1.20	0.020	-1.54	1.59	0.330	-0.32
1.23	0.024	-1.46	1.62	0.400	-0.24
1.26	0.023	-1.48	1.65	0.450	-0.19
1.29	0.025	-1.44	1.68	0.800	0.057
1.32	0.029	-1.38	1.71	1.200	0.23
1.35	0.030	-1.36	1.74	1.800	0.41
1.38	0.041	-1.23			

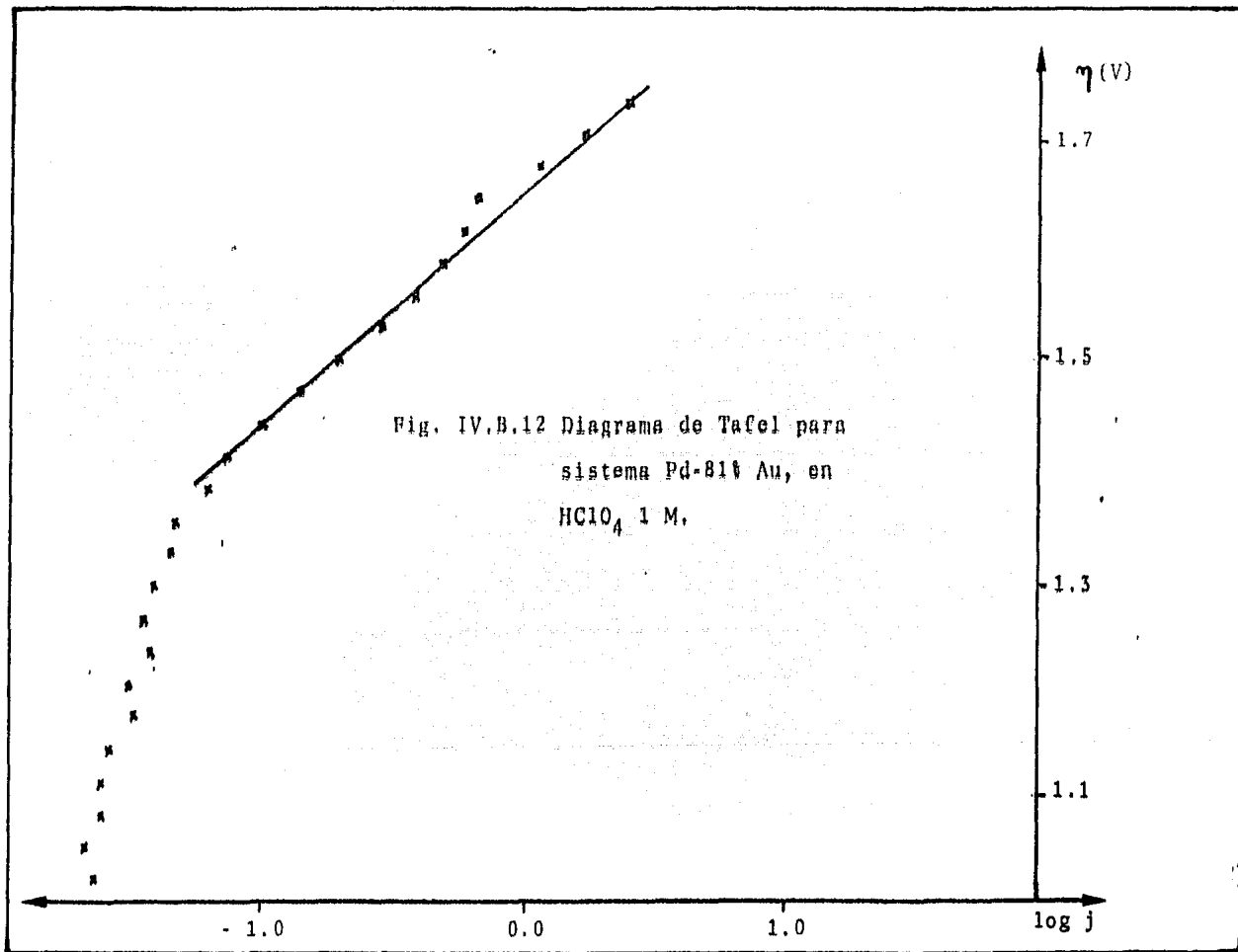


Tabla IV.13 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.020	-1.54	1.38	0.111	-0.80
1.05	0.028	-1.39	1.41	0.120	-0.76
1.08	0.035	-1.30	1.44	0.150	-0.66
1.11	0.050	-1.14	1.47	0.165	-0.62
1.14	0.054	-1.11	1.50	0.198	-0.54
1.17	0.062	-1.05	1.53	0.230	-0.48
1.20	0.070	-1.00	1.56	0.290	-0.38
1.23	0.078	-0.95	1.59	0.360	-0.28
1.26	0.086	-0.91	1.62	0.430	-0.21
1.29	0.094	-0.87	1.65	0.520	-0.12
1.32	0.100	-0.84	1.68	0.700	0.00
1.35	0.110	-0.80	1.71	1.000	0.15

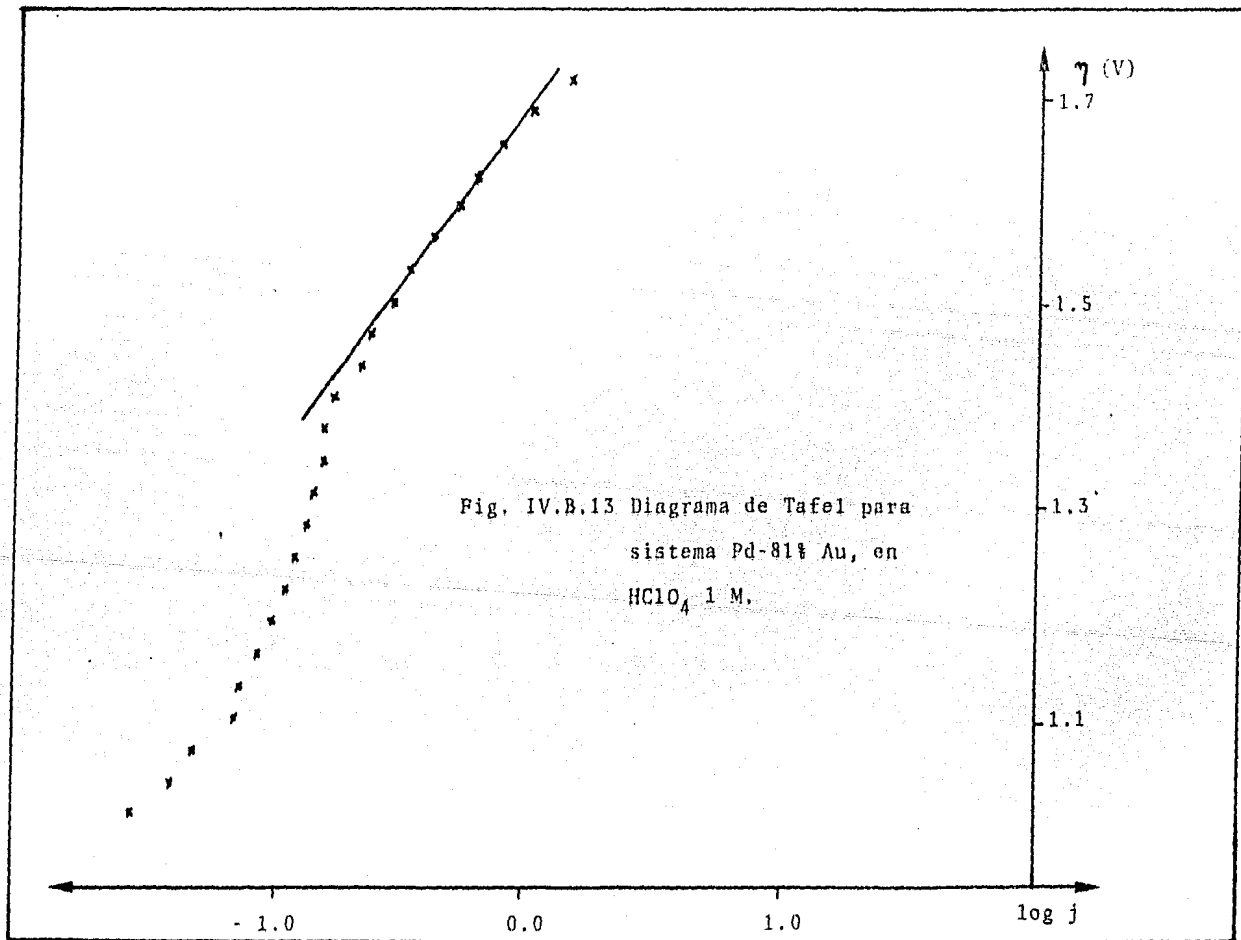


Tabla IV14 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en HClO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.020	-1.54	1.38	0.038	-1.26
1.05	0.022	-1.50	1.41	0.046	-1.19
1.08	0.020	-1.54	1.44	0.056	-1.09
1.11	0.020	-1.54	1.47	0.070	-1.00
1.14	0.022	-1.50	1.50	0.090	-0.89
1.17	0.023	-1.48	1.53	0.120	-0.76
1.20	0.024	-1.46	1.56	0.150	-0.66
1.23	0.024	-1.46	1.59	0.190	-0.56
1.26	0.026	-1.43	1.62	0.240	-0.46
1.29	0.030	-1.36	1.65	0.310	-0.35
1.32	0.030	-1.36	1.68	0.390	-0.25
1.35	0.034	-1.31	1.71	0.500	-0.14

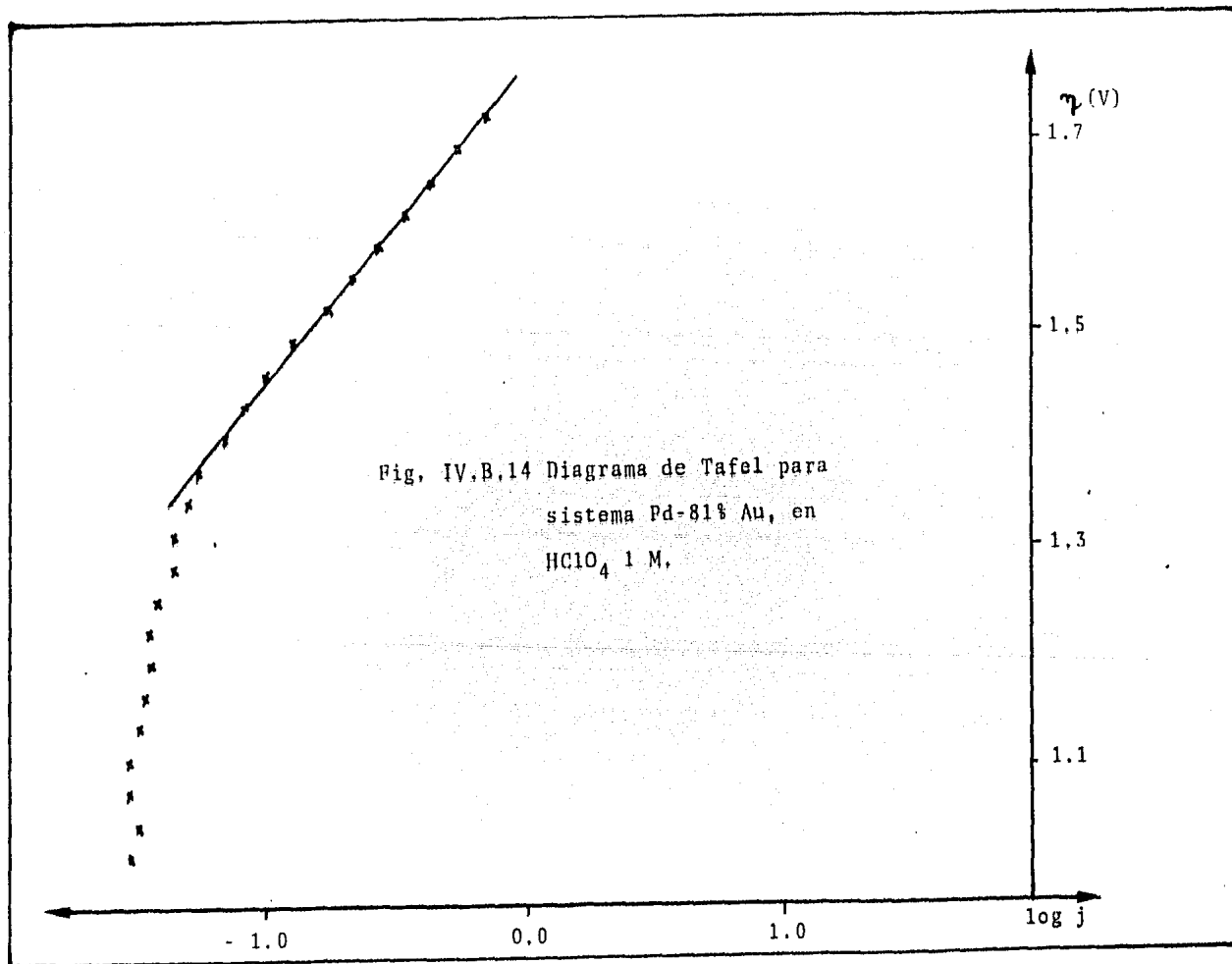


Tabla IV.15 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente
 de Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.008	-1.94	1.38	0.014	-1.68
1.05	0.008	-1.94	1.41	0.017	-1.61
1.08	0.008	-1.94	1.44	0.021	-1.52
1.11	0.008	-1.94	1.47	0.026	-1.43
1.14	0.009	-1.89	1.50	0.032	-1.33
1.17	0.010	-1.84	1.53	0.042	-1.22
1.20	0.010	-1.84	1.56	0.054	-1.11
1.23	0.010	-1.84	1.59	0.076	-0.96
1.26	0.010	-1.84	1.62	0.110	-0.80
1.29	0.011	-1.80	1.65	0.150	-0.66
1.32	0.012	-1.76	1.68	0.210	-0.52
1.35	0.013	-1.73	1.71	0.290	-0.38

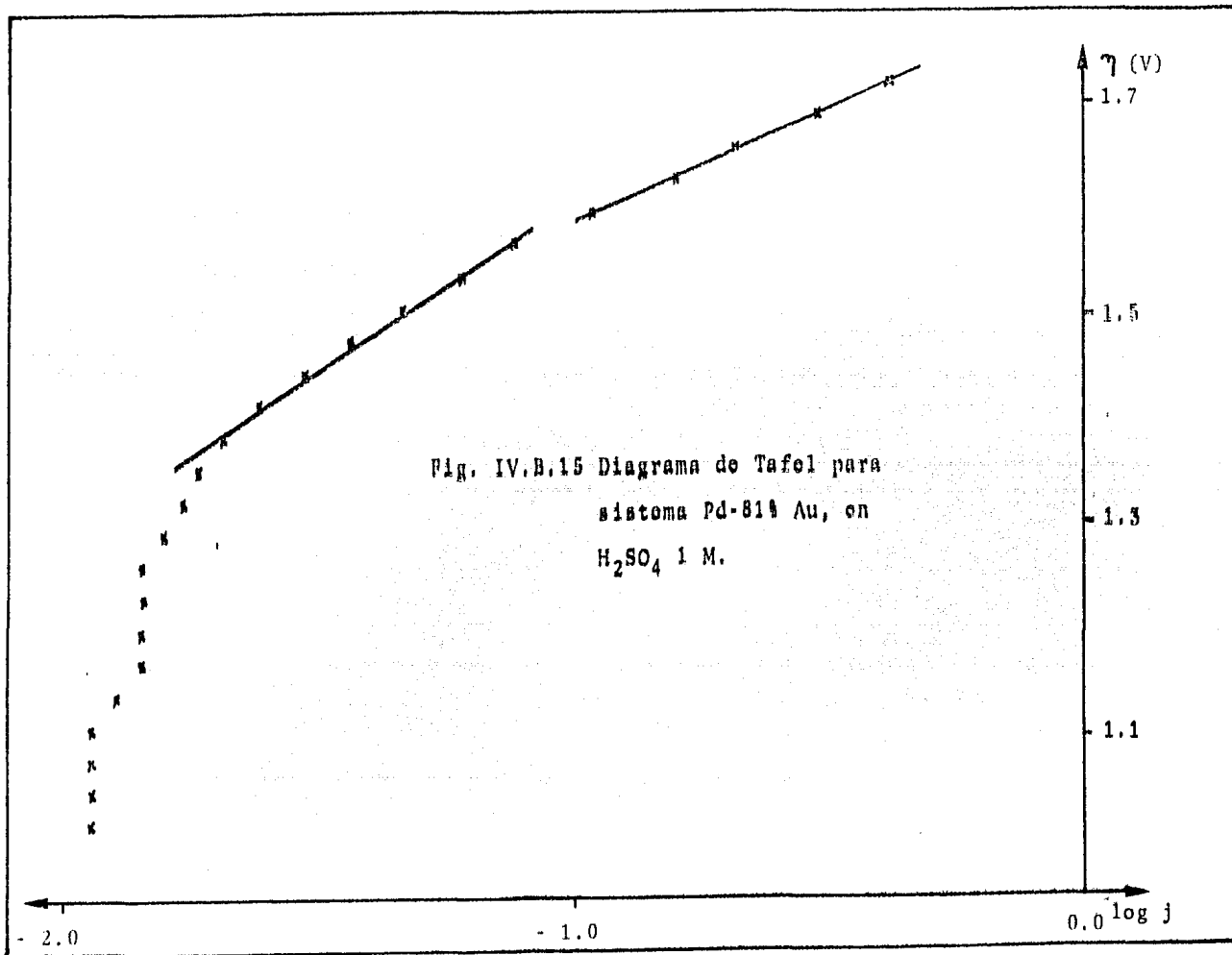


Tabla IV. 16 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente de
 Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0024	-2.46	1.38	0.0050	-2.14
1.05	0.0020	-2.54	1.41	0.0064	-2.03
1.08	0.0020	-2.54	1.44	0.0086	-1.91
1.11	0.0020	-2.54	1.47	0.0120	-1.76
1.14	0.0020	-2.54	1.50	0.0160	-1.64
1.17	0.0020	-2.54	1.53	0.0220	-1.50
1.20	0.0022	-2.50	1.56	0.0300	-1.36
1.23	0.0022	-2.50	1.59	0.0430	-1.21
1.26	0.0022	-2.50	1.62	0.0610	-1.05
1.29	0.0026	-2.43	1.65	0.0940	-0.87
1.32	0.0032	-2.33	1.68	0.1500	-0.66
1.35	0.0038	-2.26	1.71	0.2300	-0.48

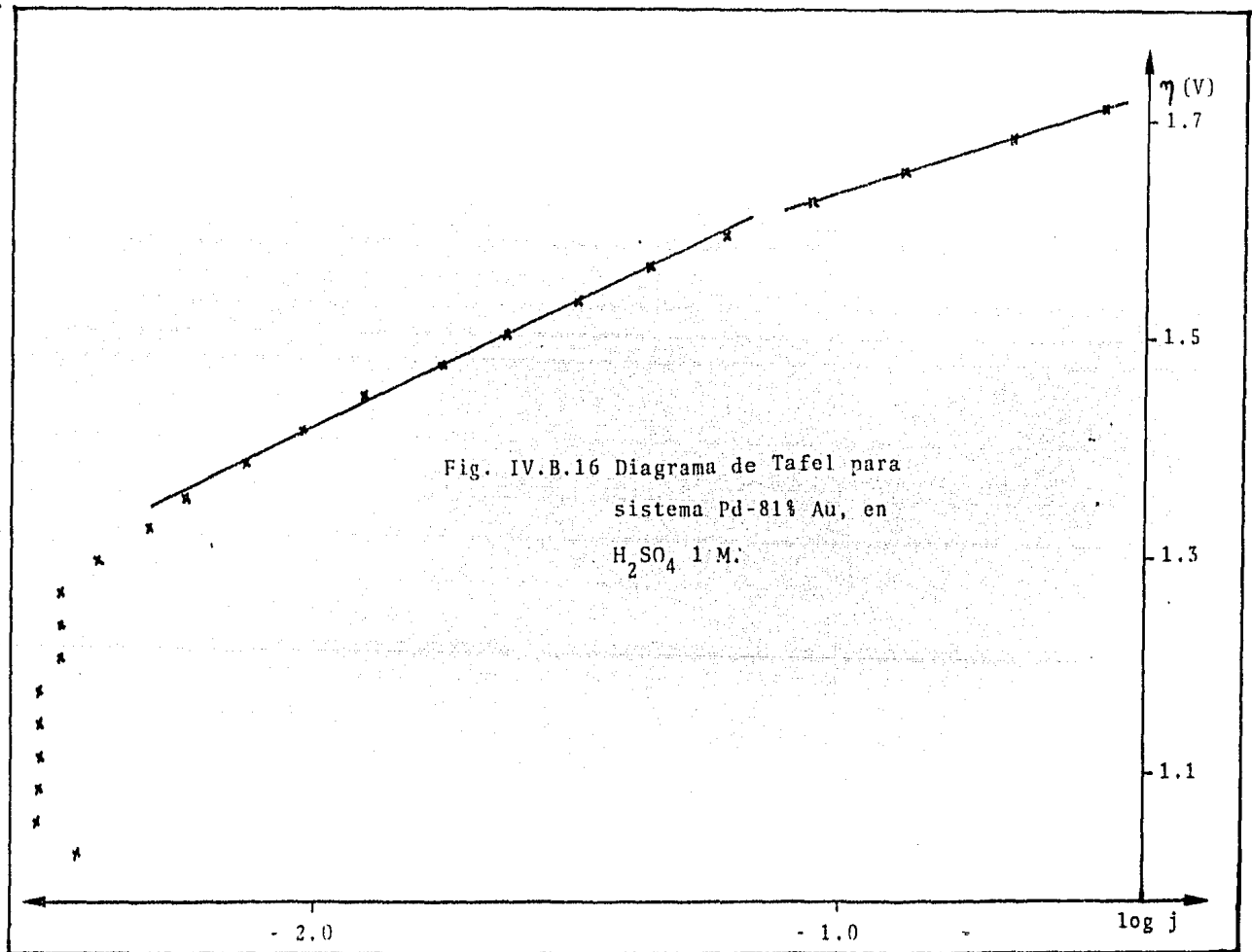
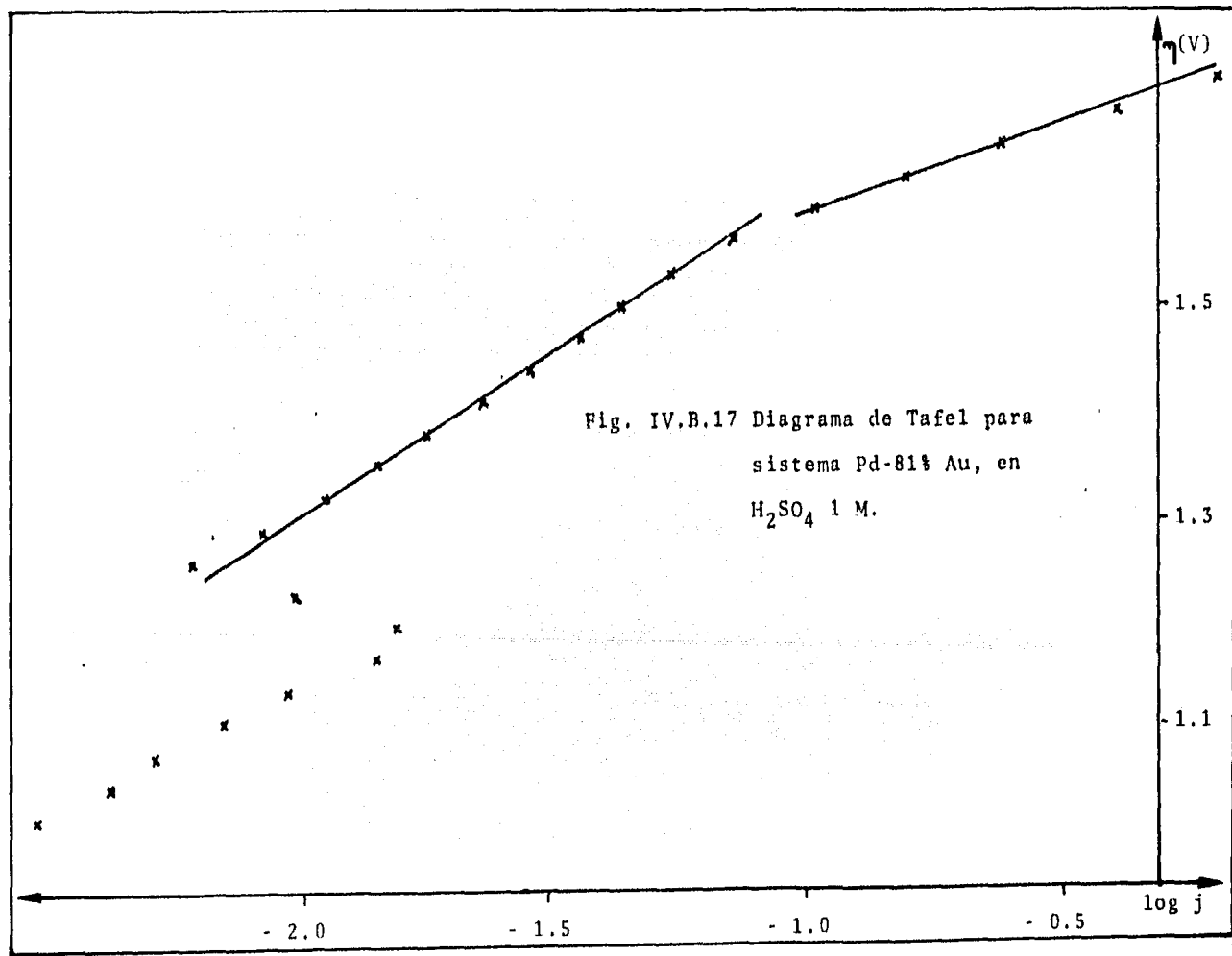


Tabla IV.17 Datos experimentales obtenidos
 para el trazo de la pendiente de
 Tafel para el sistema -----
 Pd-81% Au, en H_2SO_4 1 M.

E (V)	i (mA)	log j	E (V)	i (mA)	log j
1.02	0.0022	-2.50	1.38	0.0125	-1.74
1.05	0.0030	-2.36	1.41	0.0160	-1.64
1.08	0.0037	-2.27	1.44	0.0200	-1.54
1.11	0.0050	-2.14	1.47	0.0250	-1.44
1.14	0.0068	-2.01	1.50	0.0300	-1.36
1.17	0.0100	-1.84	1.53	0.0380	-1.26
1.20	0.0110	-1.80	1.56	0.0500	-1.14
1.23	0.0070	-2.00	1.59	0.0720	-0.98
1.26	0.0044	-2.20	1.62	0.1100	-0.80
1.29	0.0060	-2.06	1.65	0.1700	-0.61
1.32	0.0080	-1.94	1.68	0.2900	-0.38
1.35	0.0100	-1.84	1.71	0.4600	-0.18



IV.3.1 Análisis de los diagramas de Tafel.

En las figuras IV.B.1 a IV.B.4 se observa en todos los casos que hay dos zonas lineales, una a bajos sobrepotenciales y otra a altos sobrepotenciales. Lo cual indicaría que la reacción de formación de oxígeno está regida por dos mecanismos diferentes.

Las pendientes promedios encontradas fueron:

- 1) Electrodo de Au en H_2SO_4 1M, $m_1=0.290$; $m_2=0.0746$.
- 2) Electrodo de Au en HClO_4 1M, $m_1=0.337$; $m_2=0.0957$.
- 3) Electrodo de Pd en H_2SO_4 1M, $m_1=0.166$; $m_2=0.320$.
- 4) Electrodo de Pd en HClO_4 1M, $m_1=0.126$; $m_2=0.188$.

Donde m_1 =pendiente a bajos sobrepotenciales en mV/déca da y m_2 =pendiente a altos sobrepotenciales en mV/década.

Observando la figura IV.B.5 se encuentran dos zonas lineales de Tafel, una a bajos sobrepotenciales y otra a altos sobrepotenciales con pendientes de 168 y 130 mV/década respectivamente. Al concluir el experimento se observó que el electrodo sufría una fuerte oxidación, por lo que se procedió a realizar un proceso de reducción electroquímica y posteriormente se efectuó pulido mecánico y desengrasado del electrodo con acetona. Después de toda la operación descrita, el electrodo recuperó, en apariencia, su forma normal.

La figura IV.B.6 muestra sólo una zona lineal, con un rango bastante amplio y una pendiente de 209 mV/década. En este caso se aplicó como máximo un potencial de 1.710 V., para evitar que el electrodo sufriera una nueva oxidación.

En la figura IV.B.7 también se observa sólo una zona

lineal, con un rango no muy amplio, de pendiente 323 mV/década.

La figura IV.B.8 también presenta una única zona lineal, con pendiente de 300 mV/década.

En la figura IV.B.9 se aprecian dos zonas lineales, una a bajos sobrepotenciales y otra a altos sobrepotenciales, con pendientes de 303 y 150 mV/década respectivamente.

En la figura IV.B.10 nuevamente se aprecian dos zonas lineales, una a bajos sobrepotenciales y otra a altos sobrepotenciales, con pendientes de 263 y 157 mV/década respectivamente.

En la figura IV.B.11 se aprecian dos zonas lineales, una a bajos y otra a altos sobrepotenciales, con pendientes de 333 y 183 mV/década.

En la figura IV.B.12 se aprecia una sola zona lineal, con pendiente de 209 mV/década.

En la figura IV.B.13 también se aprecia una sola zona lineal, con pendiente de 333 mV/década.

La figura IV.B.14 presenta una zona lineal, con pendiente de 294 mV/década.

En la figura IV.B.15 se aprecian dos zonas lineales, una a bajos y otra a altos sobrepotenciales, con pendientes de 315 y 204 mV/década respectivamente.

En la figura IV.B.16 también se aprecian dos zonas lineales, a bajos y altos sobrepotenciales, con pendientes de 226 y 153 mV/década respectivamente.

La figura IV.B.17 presenta dos zonas lineales, una a bajos y otra a altos sobrepotenciales, con pendientes de 308 y 156 mV/década respectivamente.

CAPITULO V - DISCUSION
DE
RESULTADOS.

V.1 Electrodos de metales puros. Características de electroso-
ción de oxígeno.

En el transcurso de la oxidación electroquímica superficial de metales con espesor del orden de una monocapa de óxido, se produce una serie de estados intermedios, cuyo número depende de los posibles estados energéticos favorables para la unión entre el metal M y el oxígeno O.

La energía de la unión M-O abarca, en principio, un espectro amplio, cuyos límites son la energía de adsorción física entre O y M y la unión M-O en el óxido termodinámicamente más estable. Este último estado se puede alcanzar por vía electroquímica o química.

Por tanto, el camino de reacción resultará complejo y -

la distribución de productos dependerá del instante considerado desde el comienzo de la reacción y de las velocidades relativas de las diferentes transformaciones.

Entonces, las características energéticas de la superficie del electrodo cambiarán en el transcurso de la reacción de tal manera que cuando se alcanza un tiempo suficientemente largo, la misma está determinada por las características del producto final de reacción más estable.

Un átomo de oxígeno en la superficie de un sólido interactúa, en principio, con todos los átomos de la superficie. Si la unión inicial que origina la nueva fase se localiza en un cierto lugar, es posible también que posteriormente ocurra el movimiento superficial del átomo hacia otro sitio de la superficie, en el cual el enlace M-O es más fuerte. Este proceso es, en principio, equivalente a una transformación sólido-sólido a nivel superficial.

Cuando se discute la cinética de la electroformación o electrorreducción de una monocapa en lugar de considerar a las etapas individuales como procesos entre moléculas o átomos aislados, es más razonable tomarlos como reacciones entre átomos y una colectividad de sitios activos en la superficie del electrodo.

En el transcurso de la reacción el grado de cubrimiento variará en un caso entre 1 y 0 y en el otro entre 0 y 1. En cualquier caso, mientras exista una fracción de monocapa, el sistema tenderá a adquirir una configuración de equilibrio en un tiempo que dependerá de la velocidad de reacción electroquímica propiamente dicha y de la velocidad de acomodación de los átomos en

la superficie.

Durante estos procesos pueden alcanzarse, en promedio, -- configuraciones atómicas estables que resulten comparables a las de moléculas sencillas aisladas.

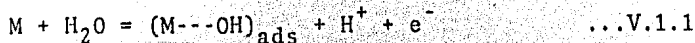
El análisis precedente indica que la respuesta de un -- proceso electroquímico con monocapas dependerá, en parte, de la distribución energética en las fases sólidas. Por tanto, la ecuación - cinética pertinente, además del término convencional del sobrepo-- tencial, puede encerrar otros dos, ligados respectivamente, a las interacciones propias de las partículas superficiales y a la distribución de los estados energéticos superficiales.

V.1.1 El proceso anódico.

Al anodizar potenciodinámicamente un electrodo metálico "M", a la velocidad de barrido constante "v", desde un potencial E_i hasta E_f , en este intervalo de potencial pueden ocurrir en principio varios procesos. Si el medio es acuoso y los iones de los elec-- trólitos agregados no se descargan entre E_i y E_f las reacciones - posibles son, entonces, la descarga del agua y la electrodisolución del metal, generándose en esta última especies solubles.

Si "M" es un metal noble, como el presente caso, la con-- tribución de la segunda reacción en aquel ámbito de potencial se puede considerar despreciable.

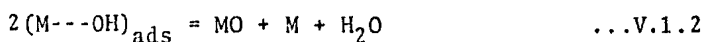
La primera reacción posible a un potencial E_1 , siendo -- $E_i < E_1 < E_f$ es:



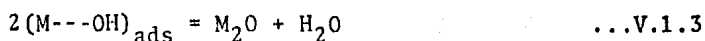
Si el compuesto $(M---OH)_{ads}$ representa un enlace más dé

bil entre M y O es posible una nueva acomodación hacia un estado más estable entre M y O a través de una reacción química o de algún proceso electroquímico, que ocurre a un potencial E_2 , tal que $E_1 < E_2 < E_f$.

El proceso químico en la superficie puede ocurrir por dos caminos diferentes. La primera posibilidad es una desproporción de $(M\text{---OH})_{\text{ads}}$ de acuerdo con:



La segunda posibilidad planteada para el proceso químico es en base a la reacción:

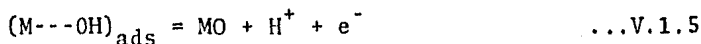


Conjuntamente con el equilibrio:



El proceso químico, por cualquier camino que ocurra, conduce a la formación de compuestos superficiales con uniones químicas M-O más fuertes cuya electroreducción en condiciones de actividad superficial comparable, y sin impedimentos cinéticos, deberá ocurrir a un potencial más catódico que E_1 .

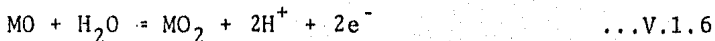
El compuesto inicial, que no se transforma químicamente, se puede oxidar electroquímicamente al potencial E_2 siendo: $E_1 < E_2 < E_f$,



originando una oxidación superficial comparable a la del óxido metálico aislado correspondiente. Si el potencial anódico se sigue incrementando hasta E_3 , siendo $E_2 < E_3 < E_f$, puede resultar posible

la oxidación superficial al máximo estado de oxidación del metal.

La reacción total en estas condiciones corresponderá al proceso:



De acuerdo con ello, la especie más oxidada, representada por MO_2 se obtiene tanto por vía química, a través del envejecimiento del producto inicialmente formado, como por vía electroquímica.

V.1.2 El proceso catódico.

Las reacciones catódicas referidas a la reducción de la monocapa de óxido, para el sistema en consideración, pueden comprender por lo menos tres procesos globales de transferencia de carga que se podría escribir como inverso a los representados por las ecuaciones de oxidación. Si así fuera, una experiencia potenciodinámica con barrido lineal de potencial mostrará picos de corriente catódica complementarios con los anódicos, cuyas formas y ubicación en la escala de potencial dependerán del grado de reversibilidad de cada reacción.

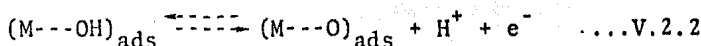
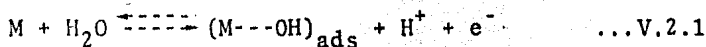
Por otra parte, la captación de una determinada especie, tal como el $\text{Me}(\text{OH})$, cuya reacción electroquímica compite con el proceso químico, dependerá del tiempo transcurrido entre el instante de su formación anódicamente y aquel en el cual el barrido de potencial catódico alcanza el valor correspondiente al de su electroreducción. En el caso de que los procesos catódicos no sean complementarios de los anódicos, no existirá una relación sencilla entre sus correspondientes potenciales relacionados con los res--

pectivos picos de corriente.

El pico catódico asociado con la desorción de oxígeno - quimisorbido en el proceso anódico es un parámetro apropiado para discutir y comparar los voltamogramas de los metales nobles y sus aleaciones, al ser el potencial del pico característico de cada uno de ellos.

Para el caso del Pd en H_2SO_4 y $HClO_4$ 1M, figuras IV.A.3- y IV.A.4, el potencial correspondiente al pico catódico aparece a 0.390 y 0.335 V., y para el Au en H_2SO_4 y $HClO_4$ 1M, figuras IV.A.1- y IV.A.2, a 0.915 y 0.860 V.

El proceso de adsorción-desorción tendría como origen - el siguiente posible mecanismo:



En dicho mecanismo por lo general y para los metales no nobles, la primera etapa es la determinante de la velocidad de reacción (12).

V.2 Reacción de formación de oxígeno.

En las figuras IV.B.1, IV.B.2, IV.B.3 y IV.B.4, se presentan los diagramas de Tafel para la reacción de formación de oxígeno en H_2SO_4 y $HClO_4$ 1M. En los cuales se observan dos zonas lineales, una a altos y otra a bajos sobrepotenciales.

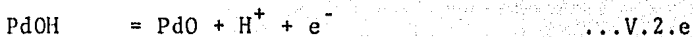
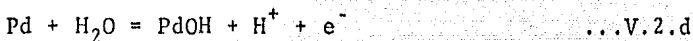
Para altos sobrepotenciales se observa una buena concordancia con el trabajo de Gamboa(2), para lo cual se puede aplicar el siguiente mecanismo:





Para bajos sobrepotenciales, las pendientes promedio de Tafel para el Pd en H_2SO_4 y HClO_4 1M son de 166 y 126 mV/década - respectivamente, mientras que para el Au son de 290 y 337 mV/década en H_2SO_4 y HClO_4 1M respectivamente.

Por lo que se refiere al Pd, las pendientes determinadas experimentalmente sugieren un mecanismo del tipo:



En la tabla T.V.1 se presentan los parámetros cinéticos teóricos para la evolución de oxígeno en metales nobles a 25°C.

Teniendo en cuenta que la reacción global involucra 4 - electrones, y asumiendo un coeficiente de simetría $\beta = 0.5$, y de acuerdo al tratamiento del mecanismo como un proceso multietapa mo noelectrónico, los valores de 166 y 126 mV/década en H_2SO_4 y HClO_4 1M respectivamente, indicarían que la etapa lenta, y por tanto controlante de la velocidad de reacción es V.2.d.

La asignación de un mecanismo mas específico para la -- reacción de formación de oxígeno involucra la determinación experimental de otros parámetros cinéticos, fundamentalmente el orden de reacción y el número o coeficiente estequiométrico. En este tra bajo no se han determinado estos parámetros y el análisis cinético de la reacción se ha realizado únicamente en base a la pendien te de Tafel, ya que se trata de estudiar el comportamiento electro

catalítico del sistema Pd-Au a efectos comparativos. A este respecto, parece suficiente caracterizar el mecanismo por el valor de la pendiente de Tafel, que es indicativa de la etapa controlante de la velocidad de reacción.

Paso controlante de la velocidad de reacción.	\bar{n}	\bar{n}	β	b
V.2.a	0	2	2	2.3(2RT/F)
V.2.b	2	0	2	2.3(2RT/3F)
V.2.c	4	0	1	2.3(RT/4F)

Tabla T.V.1 Parámetros cinéticos teóricos para la evolución de oxígeno en metales nobles a 25°C.

V.3 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 43% en peso de oro. En HClO₄ 1M.

El voltamograma, fig. IV.A.5, presenta dos picos de desorción de oxígeno, uno a 880 y el otro a 325mV. El primero corresponde a la desorción de oxígeno sobre oro puro, mientras que el segun

do corresponde, prácticamente, a la desorción de oxígeno sobre paladio puro. Esto indicaría que el comportamiento de este electrodo - correspondería al de los metales individuales puros, en lo referente a lo de la característica de desorción de oxígeno.

El diagrama de Tafel correspondiente, fig. IV.B.5, presenta dos zonas lineales, con pendiente de 168 mV/década a bajos sobrepotenciales, y 130 mV/década a altos sobrepotenciales. Dadas las características de electroreducción del sistema habría que aceptar que las dos zonas corresponden a la formación de oxígeno sobre paladio, a bajos sobrepotenciales, y oro a altos sobrepotenciales. Según el mecanismo propuesto en V.2, en ambos casos la etapa controlante del proceso sería la primera. La mayor pendiente sobre Pd podría explicarse en términos de una mayor oxidación del Pd, y que su grado de oxidación será, por tanto, más elevado.

En base a las pendientes encontradas puede decirse que la oxidación de esta solución sólida será debida principalmente a los óxidos de Pd. Esto puede comprobarse por el mayor pico de desorción del Pd en el voltamograma, fig. IV.A.5.

Hay que señalar que al finalizar el tratamiento anódico del electrodo, éste apareció coloreado. La formación de películas coloreadas sobre Pd y Au, ha sido estudiado con anterioridad (3). En este caso podría pensarse en que la coloración fuese debida mayoritariamente a los óxidos superiores del Pd.

Debido al elevado grado de oxidación del electrodo, se tuvo que someter a un proceso de reducción electroquímica y pulido mecánico para volverlo a dejar en las condiciones iniciales. El voltamograma para comprobar las mismas, fig. IV.A.6, presenta subs-

tanciales diferencias. Continúa apareciendo un pico correspondiente al del Au puro, el pico del Pd es mucho menor, que aparece a --- 0.570 V., y está desplazado 245 mV en la dirección anódica.

Este voltamograma, fig. IV.A.6, sería el característico de una aleación Pd-Au.

Para explicar este fenómeno habría que referirse al proceso de fabricación de este electrodo, el cual se hizo por fusión de Pd y Au, de tal manera que al introducir los metales en el horno el Pd rodeaba al Au (18).

A la vista de los resultados encontrados y pese a que el Pd y el Au forman una solución sólida en todo el intervalo de composición, habrá que aceptar la formación de estratos de diferente composición estructural.

En el trabajo de González (18) no se pudo demostrar por difracción de rayos X la formación de una aleación como tal. A este respecto cabe señalar que la difracción de rayos X es una técnica capaz de analizar espesores del orden de 1 micra, y al no ser la muestra homogénea, el difractograma obtenido estaba proporcionando información sobre la estructura de las capas externas.

En los voltamogramas obtenidos por los sucesivos barridos de potencial, fig. IV.A.6, se observa un aumento en el pico del oro, que debería atribuirse a una disolución selectiva del Pd en capas superficiales que participan del proceso de electrosorción. Así se estaría en el caso de una aleación Pd-Au, enriquecido en este último elemento.

El diagrama de Tafel en este caso, fig. IV.B.6, presenta una única zona lineal, de 209 mV/década de pendiente. Por lo dicho-

anteriormente deberá de corresponder a la formación de oxígeno sobre una aleación Pd-Au, enriquecida superficialmente en este último.

El mecanismo de desprendimiento de oxígeno, en este caso, en base sólo al análisis de la pendiente de Tafel, permite suponer un mecanismo semejante al de los metales puros, pero sin poder aportar datos sobre la etapa limitante.

A nivel cualitativo puede indicarse que la reacción de evolución de oxígeno, en este caso, tiene lugar a bajos sobrepotenciales y en un amplio intervalo de sobrepotencial.

En este caso se llegó a sobrepotenciales en los cuales no llegaba a observarse la coloración del electrodo.

En la fig. IV.A.7 se presenta el voltamograma obtenido después de un pulido mecánico, observándose un único pico a 915 mV, además se observa un pseudo-pico a 0.550 V. Dicho comportamiento estaría en buen acuerdo con el voltamograma anteriormente obtenido, que correspondería a un enriquecimiento superficial de oro en la solución sólida.

El diagrama de Tafel correspondiente, fig. IV.B.7, presenta una única región de Tafel, de pendiente 323 mV/década, esta pendiente es mayor que la obtenida en el caso anterior, fig. IV.B.6, pero este hecho no puede explicarse por una mayor oxidación del electrodo, por estar éste enriquecido en oro. Esta anomalía vendría confirmada por el hecho de que la formación de oxígeno tiene lugar en una zona de sobrepotencial intermedio.

Después de efectuar un pulido mecánico el voltamograma obtenido, fig. IV.A.8, corresponde al del oro puro.

El diagrama de Tafel correspondiente, fig. IV.B.8, no presenta diferencias substanciales con el anteriormente obtenido.

V.3.1 Comportamiento electroquímico de solución sólida con 43% en peso de oro. Solución de H_2SO_4 1M.

Por lo que se refiere a las características de electro-sorción, figuras IV.A.9, IV.A.10 y IV.A.11, no parece haber diferencias significativas con respecto a las obtenidas en disolución de $HClO_4$ 1M.

La no existencia de diferencias en las características de electro-sorción sería indicio de que los aniones $SO_4^{=}$ y ClO_4^- no se adsorben en las zonas de potenciales correspondientes al oxígeno, actuando básicamente como electrólitos inertes, y siendo la especie activa el agua.

La adsorción específica de aniones, bien estudiada en la bibliografía, podría tener lugar en este caso en la zona de carga de la doble capa. Para constatar este hecho deberían de haberse obtenido las curvas electrocapilares correspondientes. En este caso no se creyó conveniente realizarlos al existir suficientes indicios de su no influencia.

Los diagramas de Tafel correspondientes, fig. IV.B.9, IV.B.10 y IV.B.11, presentan en cambio dos zonas lineales con respecto a las obtenidas en $HClO_4$ 1M.

Esto difiere notablemente de los diagramas de Tafel para el Au puro y la aleación Pd-Au enriquecida en Au, analizado en V.2.

Una posible explicación podría ser la siguiente: La con-

tribución de un electrodo a una reacción de adsorción, como lo son la mayoría de las reacciones electrocatalíticas, es un tema objeto de discusión por la incertidumbre sobre el espesor del material -electródico participante en la reacción. En el caso de sistemas homogéneos puede decirse en principio que las características superficiales son representativas de todo el sistema.

En el caso de sistemas heterogéneos y de aquellos sistemas homogéneos cuya composición superficial puede variar por barridos continuos del potencial, es muy aventurado hacer suposiciones sobre la composición del espesor del electrodo que participa en la reacción.

Por otra parte cabe señalar la diferencia entre un proceso de adsorción y un proceso de formación de un gas como el oxígeno. Los datos experimentales obtenidos hacen suponer que el espesor del electrodo que participa en los procesos de electrosorción sería menor que para la formación de oxígeno. De esta manera se podría explicar el porque un electrodo cuyas características de electrosorción corresponden a los del Au puro tiene un mecanismo de desprendimiento de oxígeno (observable por los diagramas de Tafel) diferente al de un electrodo de Au macizo. La presencia del Pd distribuido heterogéneamente podría explicar el comportamiento anterior.

V.4 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 81% en peso de Au. Solución de HClO_4 1M.

El voltamograma, fig. IV.A.12, presenta dos picos correspondientes al de Pd y Au, siendo de mayor área el primero.

Esta solución sólida corresponde al caso en que la banda electrónica "d" del Pd está saturada (18). Por ello es de esperar una disminución de la actividad electrocatalítica del Pd.

La mayor área del pico del Pd por lo anteriormente dicho sólo puede explicarse en términos de que la solución sólida estaba inicialmente enriquecida en Pd.

El diagrama de Tafel correspondiente, fig. IV.B.12, presenta un única región lineal, de 209 mV/década de pendiente. Por la morfología del voltamograma y por el valor de la pendiente podría decirse que la formación de oxígeno tiene lugar sobre un electrodo no demasiado oxidado y por lo mismo, la no formación de películas coloreadas, sin la presencia de los óxidos superiores del Pd.

El valor de la pendiente sugiere un mecanismo como el anteriormente propuesto (apartado V.2), con la primera etapa como limitante de la velocidad de reacción (V.2.d).

Después de un pulido mecánico se obtuvo el voltamograma IV.A.13, que corresponde al del Au puro.

Al igual que se ha discutido en el caso de la solución sólida anterior, esta presencia de oro puede explicarse tanto por la disolución selectiva del Pd durante los procesos de barrido de potencial, como por el proceso de fabricación de los electrodos.

El correspondiente diagrama de Tafel, fig. IV.B.13, presenta una única región lineal de 333 mV/década de pendiente, la explicación podría ser la misma que la del apartado V.2.1.

Posteriores pulidos del electrodo con la obtención de los voltamogramas y diagramas de Tafel, figuras IV.A.14 y IV.B.14, no aportaron datos significativos, siendo el comportamiento obser-

vado el mismo.

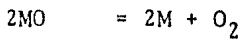
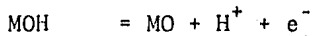
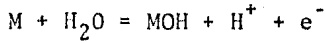
V.4.1 Comportamiento electroquímico de la solución sólida con 81% en peso de oro. Solución de H_2SO_4 1M.

Los resultados obtenidos, figuras IV.A.15, IV.A.16, IV.A.-17, IV.B.15, IV.B.16 y IV.B.17, concuerdan básicamente con los de la solución sólida con 43% en peso de Au en $HClO_4$ 1M.

CAPITULO VI - CONCLUSIONES.

A la vista de los resultados obtenidos puede concluirse lo siguiente:

- 1.- Las soluciones sólidas de 43% y 81% en peso de oro, debido al proceso de fabricación son de carácter heterogéneas variando su composición desde el seno hasta la superficie.
- 2.- Por lo dicho anteriormente no pueden darse las características electrocatalíticas generales de las soluciones sólidas.
- 3.- Las características de electrosorción de la solución de 43% de Au varían desde el comportamiento de los metales puros (Pd y Au), en la superficie, pasando por el comportamiento de una aleación, hasta el del Au puro.
- 4.- Para la solución sólida 81% de Au, no se observó el comportamiento de electrosorción característico de una aleación.
- 5.- El mecanismo de formación de oxígeno propuesto para todos los casos, en base al análisis de la pendiente de Tafel es:



siendo la primera etapa la controlante de la velocidad de reacción.

6.- En base a los conocimientos actuales no fue posible explicar la presencia de una zona lineal, para el electrodo de Au, en la zona de bajos sobrepotenciales.

VI.1 Sugerencias para la continuación de este trabajo.

Se pueden indicar las siguientes:

- 1.- Repetir las experiencias con aleaciones homogéneas Pd43%-Au y Pd81%-Au, en las mismas disoluciones.
- 2.- Realizar estudios de rayos X después de cada pulido mecánico, con la finalidad de ir determinando las composiciones de las diferentes capas del electrodo.
- 3.- Investigar otro proceso de fabricación de los electrodos, y aplicarlo para observar los posibles cambios que pudiesen ocurrir en relación a este trabajo.

CAPITULO VII - BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones". J.M. Costa; Ed. Alhambra; Madrid, 1981.
- 2.- "Características Electrocatalíticas de Electrodo Formados por la Deposición de Au sobre Sustratos de Pd"; M.E. Gamboa; Tesis de Licenciatura; Fac. de Química, U.N.A.M., 1983.
- 3.- J. Genescá y L. Victori; Afinidad; 38 (1981), 205.
- 4.- "Modern Electrochemistry"; John O'M. Bockris, Amulya K.N. Reddy; Plenum Press, N.Y., 1977. Volumen II.
- 5.- "Introducción a la Electroquímica"; Dionisio Posadas; Editado por la O.E.A.; Monografía N° 22; Serie de Química; Washington, 1980.
- 6.- "Química-Física"; M. Diaz Peña y A. Roig Muntaner; Volumen II; Madrid, 1980.
- 7.- "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"; A.J. Bard, L.R. Faulkner; John Wiley; N.Y., 1980.
- 8.- "Interfacial Electrochemistry"; E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J.

Penciner; Addison-Wesley Pu. Co. Massachussets, 1975.

9.- S. Barnart; J. Electrochem. Soc. ;106 (1959), 991.

10.- J.P. Hoare; Electrochim. Acta 11 (1966), 311.

11.- A.I. Tsinman, Elektrokimiya 1 (1965), 354.

12.- M.E. Gamboa, S. Tejada, J. Genescá; "Comportamiento Electroquímico del Sistema Pd-Au. Evolución de oxígeno en medio ácido; Trabajo presentado, en parte, en la VI Reunión Latinoamericana de Electroquímica y corrosión, Oaxtepec (Morelos) México, Mayo, 1983.

13.- "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution"; -- Permagon; London, 1966, p. 399.

14.- A. Hickling and S. Hill, Disc. Faraday Soc. 1 (1947) 236.

15.- J.J. Mac Donald and B.E. Conway, Proc. Roy. Soc. A 269 (1962) 419.

16.- J. Genescá, L. Victori; Reviews on Coatings and Corrosion 4 ---- (1981), 325.

17.- J.P. Hoare; J. Electrochem. Soc. 112 (1965), 659.

18.- "Comportamiento Electroquímico del Sistema Pd-Au"; J.A. González; Tesis de Licenciatura; Fac. de Química, U.N.A.M., 1984.