

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Física



TESIS DOCTORAL

**Estudio sobre la formación anódica de óxidos superficiales
de rutenio en medios ácidos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Josefa González Tejera

Madrid, 2015

TF
1983
150

María Josefa González Tejera



* 5 3 0 9 8 6 1 5 2 3 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-043959-9

ESTUDIO SOBRE LA FORMACION ANODICA DE OXIDOS
SUPERFICIALES DE RUTENIO EN MEDIOS ACIDOS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 150/83

© María Josefa González Tejera
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1983
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-19627-1983

A mis padres y a mis hijos

La presente memoria ha sido presentada en la
Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense
de Madrid el día 22 de Junio de 1982 ante el siguiente tribunal:

Presidente: D. Mateo Díaz Peña

Vocales: D. Jesús Morcillo Rubio

D. Arturo Horta Zubiaga (U.N.E.D.)

D. José Antonio Rodríguez Cheda

Secretario: D. Francisco Colom Polo (C.S.I.C.)

obteniéndose la calificación de "Sobresaliente cum laude".

Este trabajo ha sido realizado en la Sección de "Química Física de Interfases" del Instituto de Química Física "Rocasolano" del C.S.I.C. bajo la dirección del Profesor de Investigación Dr. D. Francisco Colom Polo, a quien agradezco su acertada dirección y valiosa ayuda. Igualmente a la Dra. D^a María Sánchez Cruz sus sugerencias y aportaciones.

Deseo expresar mi reconocimiento al Instituto de Química Física "Rocasolano" por las facilidades proporcionadas, a nivel técnico y humano.

Así mismo, cuentan con mi agradecimiento todos los compañeros de la Sección, al personal de talleres del Instituto por su especial colaboración y a D. José Luis García Soler por la realización de las figuras que se presentan en este trabajo.

Tengo que agradecer a la Fundación "Santa María" su ayuda económica.

I N D I C E

	<u>pág.</u>
I.- INTRODUCCION.....	1
1.1. <u>Observaciones generales sobre las propiedades físicas y químicas del Rutenio y de algunos de sus compuestos.....</u>	3
1.2. <u>COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL RUTENIO.</u>	6
1.2.1. <u>Potenciales normales y reacciones de equilibrio.....</u>	6
1.2.2. <u>Comportamiento catódico del Rutenio</u>	11
1.2.3. <u>Comportamiento anódico del Rutenio.</u>	13
1.2.4. <u>Corrosión anódica del Rutenio.....</u>	17
1.2.5. <u>Conclusiones sobre la bibliografía.</u>	19
1.2.6. <u>PLAN DE TRABAJO.....</u>	21
II.- PARTE EXPERIMENTAL.....	22
2.1. <u>PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE RUTENIO.</u>	23
2.1.1. <u>Electrodos de Rutenio electrodepositado.....</u>	23
2.1.2. <u>Electrodo de Rutenio metálico.....</u>	25
2.2. <u>CELULA ELECTROLITICA Y ELECTRODOS AUXILIARES DE REFERENCIA.....</u>	27
2.3. <u>ELECTROLITO.....</u>	28
2.4. <u>TRATAMIENTO PREVIO DE LOS ELECTRODOS.....</u>	28
2.5. <u>TECNICAS ELECTROQUIMICAS.....</u>	29
2.5.1. <u>Método potenciodinámico.....</u>	29
2.5.2. <u>Método cronopotenciométrico.....</u>	32
2.5.3. <u>Método de caída de potencial en circuito abierto.....</u>	34

	<u>pág.</u>
III.- ELECCION DEL ELECTRODO DE RUTENIO.....	36
3.1. <u>Electrodos de Ru electrodepositados</u> <u>sobre diferentes metales.....</u>	37
IV.- COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL RUTENIO EN DISOLUCIONES DE HClO ₄ : VOLTAMETRIAS CICLI CAS.....	46
4.1. <u>Descripción de los voltamogramas e in-</u> <u>fluencia del límite anódico del barrido</u> <u>sobre el ciclo voltamétrico.....</u>	46
4.2. <u>Influencia del potencial inicial de ba-</u> <u>rrido.....</u>	53
4.3. <u>Efecto del tiempo de prepolarización so-</u> <u>bre los barridos.....</u>	56
4.4. <u>Influencia de la composición del baño</u> <u>utilizado en la obtención de depósitos</u> <u>de Ru en el ciclo voltamétrico.....</u>	59
4.5. <u>Efecto de la velocidad de barrido sobre</u> <u>los voltamogramas.....</u>	61
4.6. <u>Repercusión del ciclado continuo del po-</u> <u>tencial electródico sobre los voltamogra-</u> <u>mas.....</u>	72
4.7. <u>Efecto de la temperatura sobre el ciclo</u> <u>voltamétrico.....</u>	76
4.7.1. <u>Resumen y discusión del efecto de</u> <u>la temperatura sobre los barridos</u> <u>voltamétricos.....</u>	83
V.- ESTUDIO DE LA ZONA DE HIDROGENO.....	89

	<u>pág.</u>
5.1. <u>Influencia del potencial inicial sobre las curvas de desorción y adsorción del hidrógeno.....</u>	89
5.2. <u>Influencia del potencial final del barrido sobre los voltamogramas de la zona del hidrógeno.....</u>	92
5.3. <u>Influencia de la velocidad del barrido de potenciales sobre la desorción y descarga del hidrógeno.....</u>	94
5.4. <u>Efecto del barrido cíclico de potenciales sobre los procesos de la zona de hidrógeno.....</u>	98
5.5. <u>Cálculo del factor de rugosidad del electrodo.....</u>	100
5.6. <u>Efecto de la agitación por burbujeo y de la naturaleza del gas empleado sobre la voltametría de la zona de hidrógeno....</u>	106
5.7. <u>Discusión de los resultados sobre la zona de hidrógeno.....</u>	110
VI.- ESTUDIO DE LA FORMACION DE LOS OXIDOS.....	119
6.1. <u>Posible formación de un óxido a bajos potenciales anódicos.....</u>	120
6.2. <u>Formación de óxidos a altos potenciales anódicos.....</u>	128
6.3. <u>Reducción de la capa de oxidación formada anódicamente.....</u>	133
VII.- CRECIMIENTO POTENCIOSTATICO DE LOS OXIDOS.	140
7.1. <u>Curvas de reducción de los óxidos superficiales formadas a potencial constante</u>	141

	<u>pág.</u>
VIII.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL HClO ₄ ..	154
IX.- INFLUENCIA DEL ANION EN LA OXIDACION ANODICA	158
9.1. <u>Comparación de la oxidación en disoluciones HCl y HClO₄ y efecto de la velocidad de barrido</u>	159
9.2. <u>Efecto de la concentración de ión Cl⁻ en disoluciones a pH constante, sobre los voltamogramas cíclicos</u>	164
9.3. <u>Efecto del potencial sobre las curvas de reducción del óxido superficial en HCl 1N y crecimiento potencioestático de dichos óxidos</u>	168
9.4. <u>Formación de óxidos superficiales sobre electrodos de Ru/Pt en disoluciones de H₂SO₄</u>	177
9.5. <u>Discusión de los resultados obtenidos en medios ácidos de diferente anión</u>	180
X.- ESTUDIOS GALVANOSTATICOS.....	184
10.1. <u>Curvas de carga anódica y catódica</u>	185
10.2. <u>Estudio del crecimiento potencioestático de los óxidos por curvas de carga catódicas</u>	188
10.3. <u>Envejecimiento de las capas anódicas</u> ...	195
XI.- RESUMEN Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	206
XII.- CONCLUSIONES.....	220
XIII.- BIBLIOGRAFIA.....	227

I. INTRODUCCION

Como es sabido, los metales del grupo del platino poseen una extraordinaria importancia como catalizadores de la oxidación e hidrogenación de numerosas sustancias orgánicas. Del mismo modo, en disoluciones acuosas estos metales nobles son esenciales para la electrocátalisis de una serie de reacciones de interés industrial, tales como la obtención electrolítica de cloro y lejías, o bien de interés tecnológico como procesos de conversión y almacenamiento de energía (pilas de combustión, electrolisis del agua, etc.)(1).

A pesar de ello, el comportamiento electroquímico de estos metales ha sido estudiado de modo muy desigual. Mientras el Pt y Pd han sido investigados muy extensamente, sólo en los últimos años se ha prestado atención a las propiedades electroquímicas del Ir, Os y Ru.

La razón de la escasez de estudios en el caso del Ru, metal objeto de este trabajo, estriba principalmente, por una parte, en la dificultad técnica de obtener el metal puro a causa de sus propiedades físicas y químicas. Esto origina grandes inconvenientes en su adquisición comercial y exige trabajar con capas electrolíticas depositadas sobre metales afines a partir de disoluciones de diversos compuestos de rutenio, procedimiento que ya plantea una serie de problemas iniciales. Por otro lado, la química del Ru es extraordinariamente complicada, este elemento puede asumir múltiples estados de valencia y posee una gran capacidad de formación de diversos tipos de especies complejas tanto mononucleares como polinucleares (2), todo lo cual dificulta enormemente la interpretación de los resultados obtenidos.

Sin embargo, el éxito de Nora y Beer (3), en la obtención por tratamiento térmico de electrodos de RuO_2 que sustituyen con gran ventaja a los de grafito en la industria electroquímica del cloro y lejías, ha provocado un incremento notable de las investigaciones dedicadas al conocimiento del comportamiento electroquímico del metal Rutenio y sus compuestos con vistas a ulteriores aplicaciones. Ahora bien, los trabajos iniciales de Beer sobre óxidos de metales nobles preparados por tratamiento térmico (4) demostraron que estos poseen notables propiedades catalíticas, lo cual sugería que debido a su conductividad electrónica, estos óxidos deberían comportarse también como excelentes electrocatalizadores. Esta sugerencia ha originado una amplia ola de estudios sobre la oxidación anódica de estos metales y las propiedades de los óxidos superficiales, entre los cuales destacan los del metal Ru (5).

Ante esta situación y dada la importancia del tema se inició una serie de investigaciones sobre la formación anódica de óxidos superficiales sobre rutenio en disoluciones ácidas con la pretensión de contribuir a un mayor conocimiento del comportamiento electroquímico de dicho metal y sus óxidos. Esta empresa constituye la base de la presente Memoria y sus resultados se describen con detalle a continuación.

1.1. Observaciones generales sobre las propiedades físicas y químicas del Rutenio y de algunos de sus compuestos (6).

El Rutenio es un metal de color blanco brillante, muy quebradizo, aunque sea el de mayor dureza, después del osmio, entre los metales de este grupo. Posee un alto punto de fusión ($2427^{\circ}C$) y un peso específico de 12'45 similar a los metales ligeros del gru

po, Rh y Pd. El metal cristaliza en forma de red hexagonal compacta.

Desde el punto de vista químico, el rutenio metal es bastante inerte ante la acción de los ácidos minerales incluida el agua regia. Según Pourbaix (7) las disoluciones alcalinas oxidantes tales como las de los peróxidos e hipocloritos alcalinos en caliente, atacan al metal. Sin embargo, para lograr la completa disolución del metal, se debe usar un baño fundido de peróxido de sodio o de una mezcla de KOH y NaNO_3 con los cuales se obtienen las correspondientes sales de RuO_4^- . La afirmación (8) de que el metal es atacado por Cl_2 o Br_2 en disoluciones de sus ácidos para formar complejos no ha recibido confirmación.

En su aspecto químico, el rasgo más remarcable del elemento de rutenio es su capacidad de asumir diez estados de oxidación distintos que se extienden de Ru (-II) a Ru (VIII). De ellas el estado trivalente es el más estable y su comportamiento es similar a los compuestos de Rh (III) e Ir (III). En presencia de oxígeno y en disoluciones no complejantes, el estado más estable del rutenio es el Ru (IV) con gran facilidad para reducirse a Ru (III); en disoluciones de alto pH tiende a formar Ru (VI). Tanto los compuestos de Ru (IV) como de Ru (III) se presentan en las disoluciones acuosas en forma de complejos con coordinación octaédrica. Respecto a la química de los compuestos del rutenio y las propiedades y características de las especies más importantes del mismo nos remitimos a los tratados especiales de Griffith (2) y Livingstone (6), aquí sólo mencionaremos aquellos compuestos más directamente relevantes para nuestro trabajo, como son los óxidos e hidróxidos.

El tetróxido RuO_4 se puede obtener a partir de disoluciones ácidas de rutenio en caliente tratadas con agentes oxidantes fuertes

tales como KMnO_4 , HIO_4 , Ce(IV) , Cl_2 o bien a partir de las disoluciones acuosas de los baños fundidos de RuO_4^- indicados anteriormente, cuando se blanquean con Cl_2 o KMnO_4 en medio ácido. Este compuesto forma cristales tetraédricos de color amarillo con p. f. 25°C y p.e. 40°C , es ligeramente soluble en agua (2,03 gr/100 de H_2O a 20°C), dando una disolución amarillo oro, y muy soluble en Cl_4C . Debido a su volatilidad es tóxico y explota a 180°C con formación de RuO_2 y oxígeno. El RuO_4 es un poderoso oxidante y se reduce con HCl a Ru(IV) (2) y con álcalis a Ru(VI) en la forma de ión rutenato (RuO_4^-). El espectro de absorción de las disoluciones acuosas de RuO_4 ha sido estudiado e interpretado con detalle (9-11). En disoluciones diluidas alcalinas se comporta como un ácido débil ($K_1 = 6,8 \times 10^{-12}$) para el cual se propone la composición $\text{H}_2(\text{RuO}_5)$.

El óxido RuO_3 se ha detectado en forma gaseosa a 1200°C pero no se ha podido aislar en estado sólido.

El RuO_2 , de color azul intenso con brillo metálico, se puede preparar calentando el metal o RuCl_3 en atmósfera de oxígeno a 1000°C o por reducción de complejos de Ru(IV) . Este óxido es atacado por los ácidos en frío y posee una alta conductividad eléctrica, generalmente se presenta contaminado de Ru_2O_3 . Calentando se reduce a metal por una corriente de hidrógeno o CO . La reducción en caliente de una disolución de RuO_4 por una corriente de hidrógeno produce $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o bien RuO(OH)_2 . Este último también puede ser obtenido por calentamiento de RuO_2 en una corriente de hidrógeno o por reducción de RuO_4 o rutenatos en disoluciones alcalinas.

La preparación de Ru_2O_5 , Ru_2O_3 y RuO no ha sido nunca convincentemente demostrada y se duda de si realmente existen estos óxidos. Similares dudas se presentan ante el precipitado negro de Ru(OH)_3 obtenido de disoluciones de RuCl_3 por adición de hidróxidos

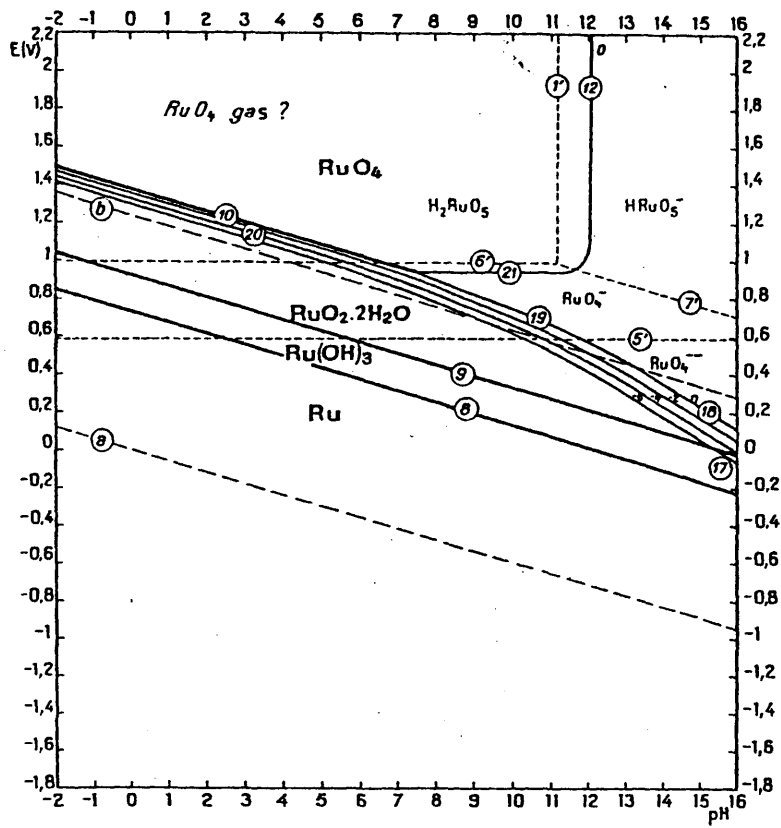


Fig. 1.- Diagrama de equilibrio potencial-pH de Pourbaix.

alcalinos. Este precipitado es muy inestable y se oxida fácilmente a Ru (IV), se ha sugerido que lo que realmente se obtiene es $\text{RuO}(\text{OH})_2$.

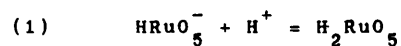
1.2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL RUTENIO.

1.2.1. Potenciales normales y reacciones de equilibrio.

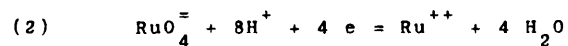
El diagrama de equilibrio potencial-pH del sistema Ru- H_2O a 25° C fue estudiado por Pourbaix y Zoubov (7) y se representa en la fig. 1. Dicho diagrama demuestra que el metal es termodinámicamente estable en disoluciones acuosas ácidas, en ausencias de agentes complejantes; pero se corroe fácilmente en disoluciones alcalinas oxidantes (por ejemplo, en disoluciones de peróxidos e hipocloritos alcalinos).

En consecuencia, el metal aparece menos noble que el Pt, Pd, Rh e Ir pero más que el Os dentro de la serie.

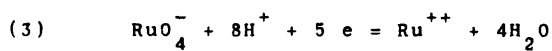
Las líneas del diagrama están trazadas según los siguientes equilibrios y ecuaciones:



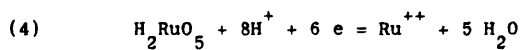
$$\log \frac{(\text{HRuO}_5^-)}{(\text{H}_2\text{RuO}_5)} = - 11,22 + \text{pH}$$



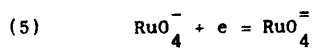
$$E_0 = 1,562 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0148 \log \frac{(\text{RuO}_4^-)}{(\text{Ru}^{++})}$$



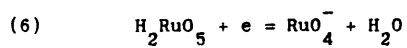
$$E_o = 1,368 - 0,0945 \text{ pH} + 0,0118 \log \frac{(\text{RuO}_4^-)}{(\text{Ru}^{++})}$$



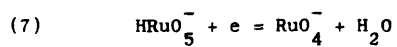
$$E_o = 1,307 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0098 \log \frac{(\text{H}_2\text{RuO}_5)}{(\text{Ru}^{++})}$$



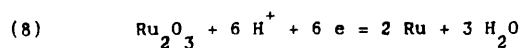
$$E_o = 0,590 + 0,0591 \log \frac{(\text{RuO}_4^-)}{(\text{RuO}_4^=)}$$



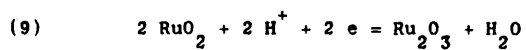
$$E_o = 1,001 + 0,591 \log \frac{(\text{H}_2\text{RuO}_5)}{(\text{RuO}_4^-)}$$



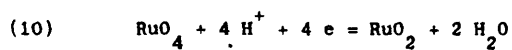
$$E_o = 1,660 - 0,0591 \text{ pH} + \log \frac{(\text{HRuO}_5^-)}{(\text{RuO}_4^-)}$$



$$E_o = 0,738 - 0,0591 \text{ pH}$$



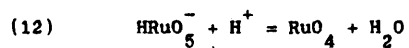
$$E_o = 0,937 - 0,0591 \text{ pH}$$



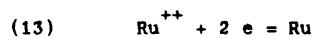
$$E_o = 1,387 - 0,0591 \text{ pH}$$



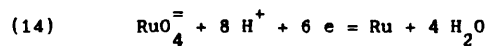
$$\log (\text{H}_2\text{RuO}_5) = - 0,88$$



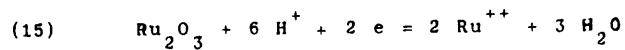
$$\log (\text{HRuO}_5^-) = - 12,10 + \text{pH}$$



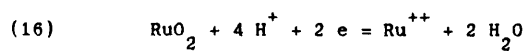
$$E_o = 0,455 + 0,0295 \log (\text{Ru}^{++})$$



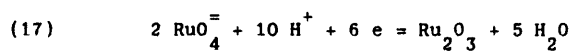
$$E_o = 1,193 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0098 \log (\text{RuO}_4^-)$$



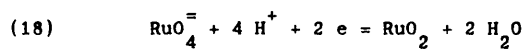
$$E_o = 1,304 - 0,1733 \text{ pH} - 0,0591 \log (\text{Ru}^{++})$$



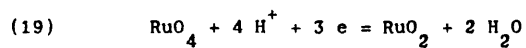
$$E_o = 1,120 - 0,1182 \text{ pH} - 0,0295 \log (\text{Ru}^{++})$$



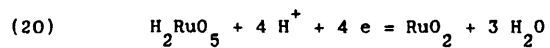
$$E_o = 1,649 - 0,0985 \text{ pH} + 0,0197 \log (\text{RuO}_4^-)$$



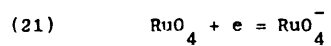
$$E_o = 2,005 - 0,1182 \text{ pH} + 0,0295 \log (\text{RuO}_4^-)$$



$$E_o = 1,533 - 0,0788 \text{ pH} + 0,0197 \log (\text{RuO}_4^-)$$



$$E_o = 1,400 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0148 \log (\text{H}_2\text{RuO}_5)$$



$$E_o = 0,950 - 0,0591 \log (\text{RuO}_4^-)$$

De estos equilibrios solo ofrecen un interés directo para este trabajo aquellos que relacionan dos compuestos sólidos o un compuesto sólido y otro

disuelto, es decir los enumerados del 8 al 21 ambos inclusive.

1.2.2. Comportamiento catódico del Rutenio.

Respecto de los procesos catódicos sobre electrodos de rutenio (12), se debe subrayar en primer lugar que la sobretensión de descarga de ión hidrógeno sobre este metal es muy baja, siendo por ejemplo, a densidades de corriente de 0,03 a 0,25 mA/cm², de 0,25 a 0,42 V en disoluciones H₂SO₄ 1N. El potencial normal de equilibrio del electrodo Ru/H₂ en condiciones standard es E^o = 0,0 V como en los metales nobles Pt, Rh, Ir y Au. Además posee la propiedad de absorber grandes cantidades de H₂ (cerca de 1500 veces su volumen), lo cual permite utilizarlo como electrodo de hidrógeno sin necesidad de situarlo en una corriente de este gas. En el caso de Ru electrodepositado, la capacidad de absorción depende de la naturaleza del electrolito.

En relación con el oxígeno, el potencial de reducción del mismo depende también del electrolito utilizado, en general, nunca se alcanza el potencial teórico del sistema. El estudio de este proceso en medio alcalino demostró que los óxidos superficiales juegan un papel importante en la reducción; así el óxido formado sobre el electrodo a potenciales menores de 1,0 V acelera la descomposición del producto intermedio H₂O₂ mientras que el formado a potenciales más altos inhibe este proceso.

Por último, en todos aquellos procesos redox en los que no participaran iones del metal, el Ru brillante actúa como un electrolito inerte.

Más recientemente se ha intentado estudiar el estado y recubrimiento del electrodo de rutenio por hidrógeno mediante la

técnica de barridos y saltos de potencial. Los trabajos iniciales de Bagotzkii y colaboradores (13, 14), que utilizaron el trazado de curvas potenciodinámicas sobre electrodos de Ru compacto en disoluciones de H_2SO_4 1N, revelaron un pico de reducción en la región de potenciales de 0,4 a -0,1 V (zona del hidrógeno), con un potencial de pico en torno a 0,23 V frente al electrodo reversible de hidrógeno en la disolución (erh). Los autores interpretaron los resultados como debidos al proceso de descarga y absorción del hidrógeno en el metal.

Esta interpretación fue considerada discutible por Conway y colaboradores ya que las curvas obtenidas no estaban bien definidas y se podía señalar una simultánea reducción de los óxidos formados a potenciales más positivos, así como velocidades de barrido excesivamente altas (superiores a 100 mV/s).

Este autor llevó a cabo un estudio más detenido de la descarga y desorción del hidrógeno en la zona de potenciales y disolución indicada, demostrando que con barridos lentos de potencial, de 2 a 10 mV/s, se obtenía una mayor resolución de los voltamogramas (15) y que las curvas indicaban una notable superposición de las regiones de hidrógeno y oxígeno, a causa de que la oxidación del Ru se iniciaba a potenciales más positivos que la del Pt.

Conway y colaboradores llegaron en resultados posteriores (16) a la conclusión de que la descarga e inonización del hidrógeno sobre el Ru tiene lugar en la zona de potenciales entre 50 - 200 mV. (erh). En esta región, al proceso de descarga del H^+ y desprendimiento de H_2 se superpone un proceso de reducción irreversible de óxidos superficiales.

En el barrido anódico deducen que tiene lugar la desorción de hidrógeno y cierta oxidación de H_2 re-adsorbido de la diso

lución junto a una incipiente adsorción de oxígeno. Al mismo tiempo infieren que junto a los procesos de descarga y adsorción de hidrógeno juega un papel determinante la absorción del elemento por el metal, fenómeno que también demostró Bagotzkii (17).

1.2.3. Comportamiento anódico del Rutenio.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix (7), el metal rutenio se pasiva por polarización anódica en ausencia de agentes complejantes en la disolución. Sin embargo, el conocimiento sobre el comportamiento anódico del metal, hasta muy recientemente, ha sido muy exiguo y plagado de incertidumbres. Los primeros trabajos de la escuela rusa y los posteriores de Llopis y colaboradores (12) sobre oxidación del Ru con curvas de carga y barridos de potencial en disoluciones de HClO_4 sugerían, aunque los detalles de las curvas no estaban muy definidos, que la oxidación superficial del electrodo se iniciaba a 0,55 V, se formaba una capa de RuO_2 a 1,03 V y a potenciales próximos a 1,4 V se producía RuO_4 . La elevación de la temperatura disminuye el valor del potencial de estos procesos. Estos resultados se apreciaban igualmente en H_2SO_4 aunque a potenciales más positivos. Los voltamogramas obtenidos en disoluciones de HCl 4N presentaban picos que no fueron identificados. Los resultados se interpretaron en el sentido de que la pasivación del metal era debida a la formación de una película de óxido de varias monocapas de espesor, donde la adsorción inicial de oxígeno se superponía a la adsorción del hidrógeno.

Como se ha citado anteriormente para el hidrógeno, Bagotzkii y colaboradores estudiaron también la oxidación del Ru y la

adsorción del oxígeno (17,18) en 1N H₂SO₄ mediante voltametría cíclica y saltos de potencial. Las curvas obtenidas no presentan picos ni características especiales sino sólo una adsorción continua de oxígeno a partir de 0,4 V hasta el desprendimiento de O₂. Las cargas de oxidación Q_a son directamente proporcionales a 1/√v, donde v es la velocidad de barrido en V/s. La teoría cinética explica que esta relación es propia de un proceso regido por difusión, en este caso sería la absorción de oxígeno en el metal. Se llegó a la conclusión de que la oxidación está regida por el proceso de difusión del oxígeno adsorbido y la posterior transformación del oxígeno adsorbido en una fase de óxido.

Los estudios iniciales de Burke y colaboradores (19) acerca de la reducción de oxígeno sobre Ru en medio HClO₄, confirmaron los resultados anteriores sobre la superposición de las zonas de hidrógeno y oxígeno en las curvas de carga anódica y catódica y voltamétricas, así como también al disolución del metal a altos potenciales, aunque de un modo impreciso. Trabajos posteriores en los que se aplicaron las técnicas de salto de potencial (20) y barridos anódicos (21) a electrodos de Ru obtenidos a partir de distintos baños y utilizados en disoluciones de diferente anión y pH, tampoco dieron resultados concluyentes. Los autores detectaron picos anódicos poco reproducibles que atribuyen a formación de hidróxidos y óxidos y constataban que la intensidad de estos picos depende de la temperatura del baño del depósito de Ru que forma el electrodo; es decir de la textura de dicho depósito. También depende aunque sólo sea ligeramente de la temperatura de la disolución y por último del pH, aunque sólo en sus valores extremos. La influencia del anión, por ejemplo del ión Cl⁻, sobre la oxidación parece despreciable, en contraste con lo informado en (16) o en (22) donde se aprecia cierta corrosión.

Estudios más recientes de Woods y Rand (23,24) intentaron identificar por espectroscopía de emisión de rayos X, los óxidos superficiales formados sobre Ru en disolución 1M H_2SO_4 mediante voltametría cíclica. Los resultados obtenidos y su discusión son en gran parte discrepantes de los expuesto anteriormente. En primer lugar, los picos catódicos a bajos potenciales se atribuyeron a adsorción de hidrógeno y no a reducción de óxidos, en contradicción con lo discutido en (16). El ciclado continuo de los electrodos no alteran los voltamogramas pero al cabo de 10.000 ciclos se desarrollan picos con alta intensidad y simetría, en contraste con lo observado en (20, 21). Los autores afirman que en el barrido anódico de 0,3 a 1,5 V sólo se adsorbe una monocapa de oxígeno, lo cual no concuerda con la observación generalmente admitida de que el óxido superficial sobre Ru es una multicapa. Sin embargo, se concluye por los resultados espectroscópicos que la capa anódica no se reduce por completo a potenciales de desprendimiento de hidrógeno, sino que queda en forma de RuO el cual es oxidado en el ciclo siguiente llegando a formar un óxido de espesor creciente en el ciclado continuo del potencial electródico.

Resultados más precisos y convincentes fueron obtenidos por Conway y colaboradores al estudiar el crecimiento de estos óxidos superficiales en medio H_2SO_4 mediante voltametría cíclica (15, 16, 25). Se utilizaron electrodos con Ru electrodepositado sobre Pt a partir de un baño de $(NH_4)_2RuCl_6$. Los autores demuestran que se consiguen curvas con picos muy diferenciados y reproducibles cuando la velocidad de barrido es lenta (menor de 20 mV/s) y se ha reducido previamente el electrodo a potenciales de descarga de hidrógeno durante un tiempo largo. Con ello, intentan explicar las discrepancias con los trabajos expuestos anteriormente, obte-

nidos en general con mayores velocidades de barrido y una muy breve reducción catódica previa. Se confirmaron los resultados anteriores sobre un aumento de la reversibilidad de las curvas con el barrido continuo, donde desaparecen los picos de oxidación, y la incompleta reducción de la superficie en cada ciclo catódico. El crecimiento del óxido formado a potencial constante sigue una ley logarítmica y la velocidad de crecimiento aumenta con el potencial. La presencia de ión cloruro inhibe la oxidación del metal solamente a altas concentraciones del ión (por ejemplo a 5M NaCl).

En disoluciones alcalinas, los datos experimentales recogidos son aún más escasos. Las curvas de carga con Ru electrodepositado sobre hilos de Pt en disoluciones de KOH demuestran que el metal se oxida más fácilmente que el Pt (12), y por otro lado las curvas de polarización estacionaria en 0,1N NaOH presentan un máximo de corriente de 1,47 V (frente al potencial reversible de hidrógeno en la misma disolución) (19). Burke y colaboradores (20) hallaron que las curvas voltamétricas del Ru en 1M NaOH son similares a las obtenidas en medio ácido aunque el electrodo presentaba cierta corrosión; al mismo tiempo, la oxidación es mayor en medio alcalino a potenciales bajos, pero menor a potenciales altos. Posteriormente (21) los autores confirmaron estos voltagramas, en el mismo medio, con un fuerte pico de oxidación a 0,16 V, y observaron que la intensidad de este pico aumentaba con el pH de la disolución a partir de pH = 12. Las cargas anódicas asociadas con el barrido a distintos potenciales crecían con el pH de la disolución en la región de pH = 8 a 14 y eran del mismo orden que las medidas en medio ácido. Estos efectos fueron estudiados con más detalle uteriormente (26) y se comprobó que el comportamiento del Ru en medio básico dependía de la concentración y agitación de la disolución; en disoluciones concentradas se observó siempre corrosión

del metal. Los voltamogramas eran similares a los registrados en medio ácido con dos picos anódicos a 0,5 y 1,14 V con fuerte corrosión del electrodo al alcanzar el potencial de 1,22 V. La oxidación y corrosión del metal fueron menores al disminuir la concentración de OH^- .

Los autores interpretan los resultados atribuyendo la mayoría de los picos voltamétricos observados a oxi-reducción de iones de Ru en la disolución con transiciones Ru(III) - Ru(IV) - Ru(VI) - Ru(VII) y a variaciones estequiométricas del óxido superficial RuO_2 más o menos hidratado.

1.2.4. Corrosión anódica del Rutenio.

Los trabajos pioneros de la escuela rusa junto con los de Llopis y colaboradores (12) revelaron que en medio H_2SO_4 y a los potenciales (1,4 V), el Ru se disuelve anódicamente en forma de RuO_4 con un rendimiento de corriente del 25 al 30% al mismo tiempo que se desprende oxígeno.

La presencia de iones acomplejantes aumenta la corrosión del electrodo, así en disoluciones concentradas de HCl el metal se disuelve en forma de Ru(III) a potenciales de 0,8 a 0,95 V (ecs) con rendimiento del 100%; a más altos potenciales se forma Ru(IV) con muy bajo rendimiento. Las técnicas radioquímicas demostraron que el metal se disuelve en la región de pasivación a altos potenciales con formación de cloro-oxi- y cloro-hidroxo-aniones e incluso complejos polinucleares pero no RuCl_6^{2-} o RuCl_6^{3-} . La superposición de corrientes alternas a la polarización anódica del Ru origina una fácil corrosión del metal en este medio cuando las frecuencias de la primera son menores de 4Hz. De este modo, con ondas cuadradas de 1 Hz, el Ru se disuelve en forma de hexa-

cloruros de Ru(III) y (IV) a potenciales en que no se ha alcanzado aún el desprendimiento de Cl_2 o la pasivación del metal.

En medio básico la polarización anódica del metal produce oxi-compuestos cuya estructura depende de las condiciones experimentales. Así, a $\text{pH} = 14$, se forma RuO_4^- junto con pequeñas cantidades de RuO_4^- y RuO_4 , en disoluciones de NaOH y condiciones experimentales controladas.

Trabajos recientes de Losev y colaboradores en los cuales aplicaron técnicas radioquímicas de medidas muy sensibles de radiación γ (27,28) para la determinación de la corrosión de Ru, demostraron que en disoluciones 4M NaOH, a temperatura ambiente, la disolución del metal es constante e independiente del potencial para valores de éste menores de 0,45 V; a potenciales mayores la corrosión aumenta notablemente con el potencial. Un fenómeno parecido se observó en medio HClO_4 y H_2SO_4 a 50°C , donde en la región de pasivación (de 0,8 a 1,2 V) la corrosión es pequeña, constante e independiente del potencial; a potenciales mayores de 1,3 V (zona de transpasivación), existe una relación lineal entre $\log v$ (velocidad de disolución) o $\log i$ y el potencial, es decir que hay desprendimiento simultáneo de oxígeno con corrosión del metal y por lo tanto una relación entre ambos fenómenos. En disoluciones de HCl a la misma temperatura, también la corrosión es constante e independiente del potencial en la zona de pasivación, pero en la zona de transpasivación ocurre simultáneamente el desprendimiento de cloro y la corrosión tendiendo esta última a disminuir y la descarga de cloro a aumentar, al elevar el potencial anódico. Se observó que tanto la velocidad de desprendimiento de oxígeno como de corrosión disminuyen linealmente al aumentar la concentración del ácido; en medio HCl, la velocidad de desprendimiento de cloro

no depende del pH pero la corrosión aumenta al disminuir la acidez, además la presencia de Cl^- inhibe la corrosión a altos potenciales (29). Los autores interpretan estos resultados con la teoría de que la corrosión del Ru ocurre por formación de un óxido superficial que pasa a la disolución y sobre el cual se descarga el ión Cl^- , el exceso de acidez o la presencia abundante de Cl^- impiden la formación de este óxido y por lo tanto inhiben la disolución del metal.

Estudios sobre el comportamiento anódico del Ru y desprendimiento de oxígeno a alta temperatura (80° C) (30) en medios de distinto pH sugieren que la pasivación del metal es debida a la formación superficial de RuO_2 , que es insoluble, y la corrosión a la ulterior oxidación de este óxido a RuO_4 , que es volátil y soluble. Otros autores (31) indican que inicialmente se forma $\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ que pasiva parcialmente el electrodo.

Experimentos sobre corrosión del Ru con el ciclado continuo del electrodo entre dos potenciales límites fueron realizados por Conway y colaboradores (25) en medio ácido. Los autores constataron que la disolución del metal sólo se observaba si el barrido de potenciales superaba el valor de 0,7 V y que tal disolución aumentaba con el potencial anódico límite. La corrosión dependía también del número de barridos llevados a cabo y del tratamiento anódico previo del electrodo; la presencia de iones Cl^- aumentaba la corrosión. El efecto corrosivo del ciclado fue atribuido al deterioro sufrido por la superficie electródica ante la continua reorganización del óxido provocado por las sucesivas reducciones y oxidaciones del metal.

1.2.5. Conclusiones sobre la bibliografía.

Como conclusión del resumen bibliográfico se puede afirmar de modo general que existen pocos datos sobre el comportamiento anódico del rutenio en medios acuosos, y por lo tanto muchas lagunas en nuestro conocimiento sobre el tema. Estos datos presentan grandes discrepancias tanto en su valor intrínseco como en la interpretación dada por los investigadores, y se puede subrayar que el origen de estas discrepancias reside en su mayor parte en el carácter exploratorio de las investigaciones y en la inadecuación de las condiciones experimentales elegidas para el estudio del tema.

1.2.6. PLAN DE TRABAJO

A la vista de los datos aportados por la bibliografía, se abordó el estudio del comportamiento anódico del rutenio en medio ácido, centrando el trabajo sobre los puntos y objetivos que a continuación se detallan:

A) Investigación de las condiciones experimentales óptimas para el estudio electroquímico del rutenio en disoluciones ácidas: Preparación de electrodos estables de Ru mediante electrodepositos sobre diferentes sustratos metálicos. Influencia del pretratamiento del electrodo en la reproducibilidad y diferenciación de los resultados experimentales.

B) Estudio del comportamiento anódico del Ru en disoluciones de HClO_4 , mediante voltametría cíclica. Influencia de los distintos parámetros experimentales (potencial electrodo, velocidad del barrido, tiempo de polarización, temperatura, etc.) sobre la oxidación del metal.

C) Estudio de la zona de potenciales del hidrógeno, de la adsorción del oxígeno y formación y crecimiento de óxidos, mediante técnicas potenciodinámicas.

D) Efecto del anión y de la concentración del ácido sobre la oxidación anódica del metal.

E) Uso de técnicas galvanostáticas como apoyo en el estudio del comportamiento anódico del Ru en disoluciones de HClO_4 . Envejecimiento de la capa anódica.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. PREPARACION DE LOS ELECTRODOS DE RUTENIO.

2.1.1. Electrodos de Rutenio electrodepositado.

Debido a las dificultades de adquisición comercial de láminas o hilo de rutenio metal puro, se intentó poner a punto una técnica de preparación de electrodos de Ru mediante depósito electrolítico del mismo sobre un metal más comercial como base o sustrato.

Con este propósito se ha utilizado una célula convencional de un compartimento con una capacidad total aproximada de 100 ml. que permite una distribución uniforme de las líneas de corriente sobre las dos caras del electrodo. Dispone de una salida tubular para los desprendimientos gaseosos así como de un compartimento lateral para establecer el punto de unión líquida entre el electrolito y el electrodo de referencia. Como electrodos auxiliares se han utilizado láminas de platino ya que las disoluciones ácidas no son muy concentradas.

Como sustratos se han utilizado los siguientes metales: platino, oro, titanio y cobre, y como electrolitos disoluciones de cloruro de rutenio y de cloruro de nitrosilo de rutenio. Estos baños se prepararon del modo siguiente:

a) Una disolución de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en HCl 0,1 N en la cantidad de 10 gr/l., equivalente a una riqueza de 4,4 gr/l. de Ru (19). producto suministrado por la firma BDH Chemicals Ltd. Se obtiene de este modo una disolución de color naranja intenso transparente con un $\text{pH} = 2$.

b) Una disolución de Ru(NO)Cl_3 , de la marca ICN Pharma

ceuticals, Inc., en la cantidad de 4 gr/l. de Ru en H_2SO_4 0,1 N a la que se añadió una cantidad de 30 gr/l. de ácido sulfámico que confiere al baño un pH = 1 y un color rojo vino transparente (32).

De los cuatro metales mencionados se cortaron delgadas chapas cuadradas de 0,4 cm. de lado, las cuales se pulieron mecánicamente y limpiaron de materia orgánica con tricloroetileno. Además la lámina de platino se introdujo en mezcla sulfonítrica caliente y los de Au y Ti en ácido sulfúrico caliente, durante un corto período de tiempo. Estas láminas lavadas con abundante agua bidestilada y secas se pesaron en microbalanza.

Las condiciones de obtención de los depósitos sobre electrodos de Pt a partir de la disolución de tricloruro de rutenio fueron las siguientes: Se termostató la célula de manera que el electrolito mantuviera una temperatura de 45° C; la densidad de corriente empleada fue de 16 mA/cm² y el tiempo de duración de la electrolisis fue de 3 horas. El peso del depósito obtenido estaba comprendido entre 1 y 2 mgrs./cm². Se ensayó el obtener depósitos con este electrolito a temperatura ambiente consiguiéndose un depósito de peso muy pequeño.

En el caso del electrolito de $Ru(NO)Cl_3$ los depósitos sobre electrodos de Cu, Au y Ti se obtuvieron a temperatura constante de 60° C y se aplicó una densidad de corriente de 10 mA/cm² durante un período de tiempo de hora y media. El peso de depósito obtenido estuvo comprendido entre 5 - 8 mgrs. /cm² de rutenio sobre cobre, de 8 - 9 mgrs./cm² sobre oro y 1 - 2 mgrs/cm² sobre titanio.

Se repitió el proceso para electrodos de cobre, variando el valor de la temperatura a 25° C, en este caso el peso de de

depósito obtenido fue entre 1 - 2 mgrs./cm² de rutenio.

En este mismo baño, con electrodos de Pt, se mantuvo la temperatura a 45° C, se empleó una densidad de corriente de 6 mA/cm² durante una hora y media; el peso del depósito obtenido fue de 4 - 5 mgrs./cm² de rutenio.

Los electrodos así obtenidos se lavaban con agua bidestilada y se secaban en el desecador antes de pesarlos.

De estos resultados se concluyó que las condiciones óptimas para obtener el mayor peso del depósito eran:

Sal empleada: Ru(NO)Cl₃

Temperatura: 60° C

Densidad de corriente: 10 mA/cm²

Tiempo de aplicación: una hora y media.

Para el conocimiento de la estructura de la capa de rutenio depositada, en el caso de los electrodos de cobre se les hizo una micrografía de barrido de 3.000 aumentos, Fig. (2), en la que se observa sobre una primera capa de depósito amorfa e irregular, la clara formación de núcleos cristalinos del metal rutenio en una abundancia considerable.

2.1.2. Electrodo de Rutenio metálico.

Se prepararon también algunos electrodos de rutenio metálico, uno de hilo de Ru con una superficie de 0,11 cm², soldando por medio de una chispa eléctrica el metal a un hilo de platino y este por soldadura con plata a uno de cobre. Se recubrieron los hilos metálicos con vidrio y se hizo la soldadura a este por medio de una resina epoxi. Y otro con una chapa de Ru cuyo montaje fue similar.

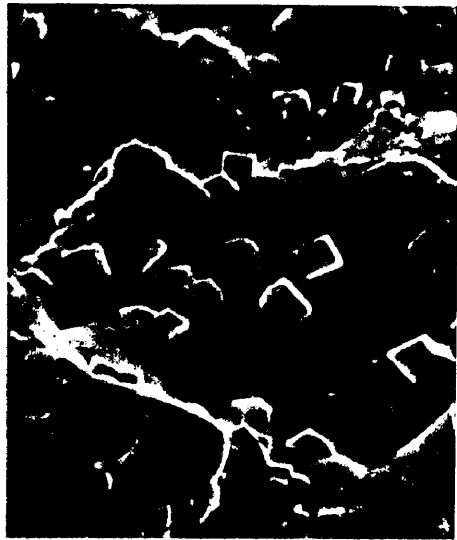


Fig. 2.- Micrografia de barrido de 3.000 aumentos.

Los electrodos se pulieron mecánicamente, se desengrasaron en un baño de acetona durante un corto tiempo y se introdujeron en HCl concentrado y caliente durante un tiempo aproximada de diez minutos. Una vez lavados con abundante agua bidestilada se consideraron aptos para su inmediata utilización.

2.2. CELULA ELECTROLITICA Y ELECTRODOS AUXILIARES DE REFERENCIA.

Las medidas experimentales fueron realizadas en una célula electrolítica convencional de vidrio de dos compartimentos y dobel pared. La célula lleva dos sondas, una de ellas para el borboteo de nitrógeno a través de la disolución, y una llave de paso en el compartimento del electrodo de trabajo para facilitar la entrada de gas por encima de la misma, en caso de que interese conseguir una atmósfera saturada de nitrógeno sin agitación del electrodo. El objeto de la otra sonda (capilar Luggin) es el de facilitar el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el de referencia (calomelanos saturado) (ecs), por medio de dos puentes salinos y un recipiente intermedio.

Como electrodos de trabajo se utilizaron fundamentalmente los electrodepositos de Ru sobre Pt, si bien se ha utilizado también con fines de comparación los depósitos sobre los otros metales y el de Ru metal.

El contraelectrodo lo constituyó una malla de Pt cuya superficie era mucho mayor que la del electrodo de trabajo, para disminuir así la polarización del mismo.

Como electrodo de referencia se usó el mencionado de calomelanos saturado, por lo que todos los valores de potencial expuestos en este trabajo están referidos al mismo, ecs, en tan

to no se advierta lo contrario.

2.3. ELECTROLITO.

Para el estudio del comportamiento del Ru en la formación de sus óxidos superficiales, se han empleado disoluciones ácidas de distinta concentración y naturaleza. Tales han sido: HClO_4 1, 2, 4 y 8M, obtenidas por disolución en agua bidestilada del reactivo HClO_4 , 70% p.a de la casa Riedel. Las disoluciones de HCl 1, 4 y 8M, se obtuvieron por disolución en agua bidestilada del reactivo HCl al 37% p.a de la misma firma comercial. Las disoluciones de H_2SO_4 1N, se prepararon por disolución en agua bidestilada del reactivo H_2SO_4 al 95 - 97% de la misma firma comercial.

Con el fin de evitar la reacción del electrolito con el KCl del calomelanos, se puede pasar por difusión desde el puente salino, provocando la precipitación del KClO_4 o del KCl, en la sonda de comunicación entre el electrodo de trabajo y el puente salino se colocó un puente y un recipiente intermedio con la disolución de la célula.

2.4. TRATAMIENTO PREVIO DE LOS ELECTRODOS.

Al objeto de tener la mayor activación posible del electrodo de trabajo se le sometió de una manera sistemática a uno de los métodos que a continuación se detallan. El tratamiento escogido fue el que originaba las curvas de barrido potencio dinámicas con máximos de intensidad mejor definidos. Después de algunas pruebas previas, se ensayaron los siguientes tratamientos:

- Polarizaciones catódicas para un valor de potencial constante comprendido entre -50 y -400 mV, (ecs), durante períodos de tiempo crecientes desde 15 min. hasta 3 horas.

- Polarizaciones a intensidad constante; después de varios intentos se eligió como más adecuada la densidad de corriente de 2 mA/cm^2 , aplicada durante un tiempo de 15 min.

- Reducción en atmósfera de hidrógeno a temperatura de 400° C , durante un tiempo no inferior a 6 horas.

- Barridos de potencial a velocidades de 1 V/s , para valores comprendidos entre -300 mV y 800 mV.

Como se demuestra más adelante por evaluación de los resultados experimentales, se llegó a la conclusión de que el pretratamiento más efectivo para la activación del electrodo era el de polarización catódica a potencial constante y salvo que se indique de manera expresa, este es el método de activación habitualmente empleado.

El procedimiento proseguía con la agitación de la disolución por medio del borboteo de nitrógeno, durante un tiempo corto de cinco o diez minutos. Acto seguido se procedía a aplicar al electrodo las condiciones del experimento a realizar.

2.5. TECNICAS ELECTROQUIMICAS

2.5.1. Método potenciodinámico.

Este método, llamado también de barridos de potencial, consiste en imponer al electrodo de trabajo un potencial, cuyo valor varía linealmente

con el tiempo a velocidad controlada, registrándose al mismo tiempo la intensidad de la corriente que circula por el circuito. Se obtiene una curva intensidad - potencial, $I(V)$, llamada voltamograma, curva potenciodinámica o de barrido de potencial.

Se denomina barrido anódico cuando los potenciales impuestos al electrodo de trabajo, con respecto a uno de referencia, aumentan con el tiempo en sentido positivo; en caso contrario se habla de barrido catódico. Los potenciales extremos del barrido se seleccionaron previamente.

Los datos que una curva de barrido nos suministra para su utilización son: Las densidades de corriente de los máximos (i_p) y el potencial a que estos picos se presentan (E_p), y según la velocidad de barrido empleada, el tiempo que se tarda en alcanzarlo.

Por integración gráfica de las áreas comprendidas entre la curva y la línea base ($I = 0$), se calcula la carga eléctrica Q empleada en las distintas etapas del proceso electroquímico.

La aparición de un pico o máximo de corriente en una curva potenciodinámica es reflejo de la velocidad máxima del proceso electroquímico al potencial correspondiente, y es función de la cinética de dicho proceso. El método es aplicable tanto a las reacciones rápidas (reversibles) como a las irreversibles o lentas (33,34).

Para efectuar los barridos de potencial se empleó el siguiente instrumental: Potencioscan Wenking POS 73, (P) conectado a un milivoltímetro Hewlett - Packard 3466A Digital Multimeter, (V). El trazado de las curvas se realizó con un registro Sefram BG., (Reg). En el caso de los barridos rápidos de poten-

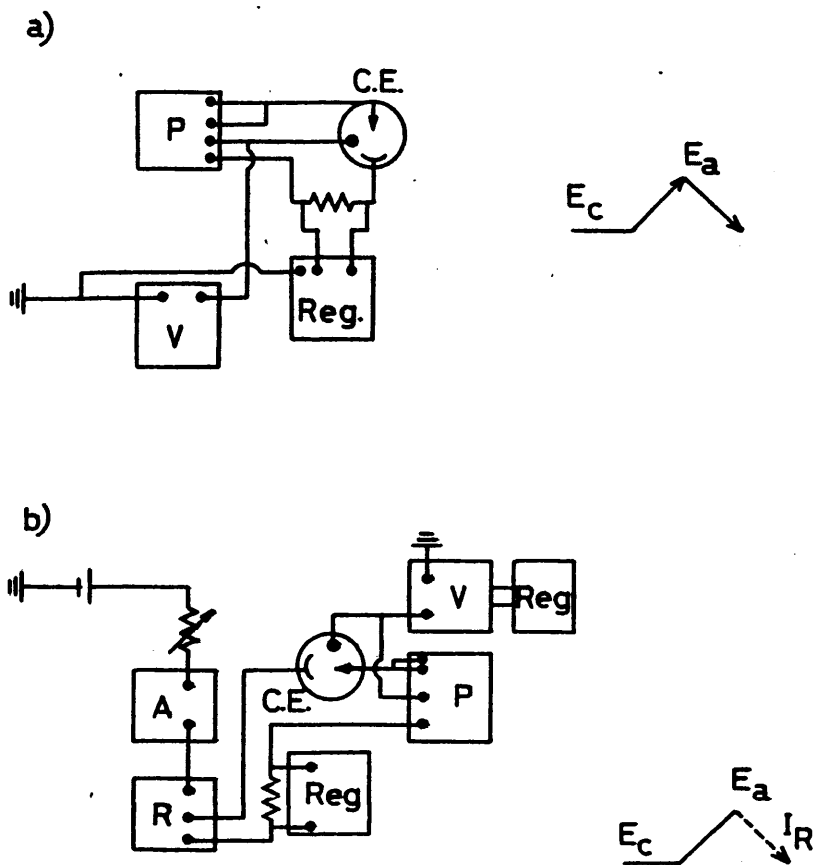


Fig. 3 (a,b).- Esquemas de los montajes eléctricos utilizados
 a) Método potenciodinámico
 b) Métodos potenciodinámico y galvanostático.

cial, la curva se registraba en un osciloscopio Tetronix 5103N, para lo que fue necesario introducir una resistencia en el circuito del contraelectrodo, para medir las intensidades de corriente. En la fig. 3, a, se muestra el esquema del montaje eléctrico para este método.

2.5.2. Método cronopotenciométrico.

Este método consiste en estudiar la variación de la sobretensión del electrodo de trabajo a una intensidad determinada, producida por el paso de una corriente continua aplicada al sistema.

Las curvas obtenidas, $E = f(t)$, llamadas de carga, para intensidades de corriente positivas y de descarga o reducción para las negativas, presentan un cambio brusco de potencial al aplicar la corriente seguido de inflexiones que corresponden a los distintos procesos electródicos.

La cantidad de carga eléctrica se calcula midiendo en la curva el tiempo de transición y aplicando la relación $Q = I\tau$ ya que I es conocida.

En la bibliografía (33,35, 36) se dan las relaciones matemáticas que ligan los distintos parámetros experimentales. Estas expresiones tienen la ventaja de manejar una variable menos, ya que la intensidad de la corriente es conocida.

Los dos métodos descritos son de bastante utilidad en Cinética Electroquímica, ya que ponen de manifiesto las diferentes reacciones intermedias electródicas en la zona de potencial estudiada.

El montaje eléctrico del método cronopotenciométrico o

c)

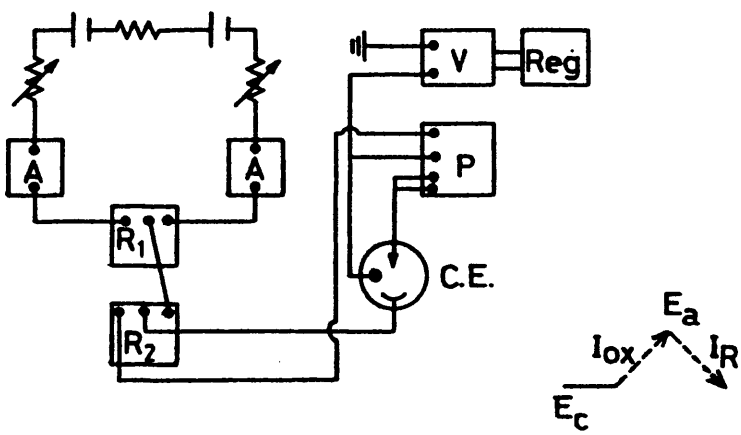


Fig. 3 c.- Cronopotehciometria

de impulsos galvanostáticos, se representa en la fig. 3,b y como se puede observar consta básicamente de las mismas unidades usadas anteriormente, fig. 3,a. Se ha introducido como fuente de corriente continua una pila TUDOR de 100 V y un relé de mercurio ultrarrápido L.T.E., mod. 394 (R); que permite en un tiempo extremadamente corto pasar del circuito potencioestático al galvanostático, en el caso de haber sometido al electrodo previamente a una polarización estacionaria o a un barrido de potencial. El registro de las curvas se llevó a cabo del modo antes mencionado.

Se ha utilizado también el método cronopotenciométrico individualmente, tanto en el proceso de oxidación como en el de reducción, registrando primero la curva de descarga a una determinada intensidad y seguidamente la correspondiente reducción para otra intensidad conocida, sin interrupción, fig. 3,c.

El montaje eléctrico se hizo duplicando el usado para realizar la reducción galvanostática, fig. 3,b; es decir dos pilas TUDOR de 100 V como fuentes de corriente continua, otro miliamperímetro, un segundo relé y las resistencias necesarias para obtener la intensidad idónea para un mejor trazado de las curvas.

2.5.3. Método de caída de potencial en circuito abierto.

Se basa este método en polarizar al electrodo de trabajo por medio de una curva de barrido hasta un potencial de oxidación deseado; en ese momento se abre el circuito eléctrico durante un determinado período de tiempo y se registran las variaciones del potencial del electrodo de trabajo, sin paso de corriente; o bien al cabo de este tiempo se le aplica un impulso galvanostático y se registra la correspondiente curva de reducción a partir del valor del potencial alcanzado en circuito

abierto, de forma similar al apartado anterior.

Este sistema de medida permite observar la transformación que libremente sufren los óxidos superficiales (envejecimiento), al no actuar sobre ellos corriente eléctrica alguna. El tratamiento teórico de los resultados obtenidos por este método se puede estudiar en las citas (35,37). Se utilizó el mismo montaje eléctrico descrito en el apartado 2.5.2.

III. ELECCION DEL ELECTRODO DE RUTENIO

3.1. Electrodo de Ru electrodepositado sobre diferentes metales

El estudio de este tipo de electrodos se llevó a cabo mediante el trazado de voltamogramas en disoluciones de HClO_4 - 1N a temperatura ambiente. El intervalo de potenciales abarcado en cada voltametría se extiende desde el potencial de desprendimiento de hidrógeno - 230 mV. (ecs) al de disolución del metal, 1.1 V, con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Se emplearon electrodos de Ru depositados sobre Ti, Au, Pt y Cu a partir de los baños indicados de $\text{RuCl}_3(\text{NO})$. Antes de aplicar el barrido de potenciales al electrodo de trabajo, éste se polarizaba en la disolución a potenciales negativos entre -200 y -300 mV. durante un periodo de tiempo de 5 minutos a 1 hora.

En la fig. 4 se representa el conjunto de voltamogramas obtenidos con los electrodos citados con el fin de comparar su comportamiento. Las curvas potenciodinámicas con electrodos de Ru sobre Cu no están representadas en la figura porque, a pesar de que se obtenían depósitos brillantes de rutenio sobre el metal con un peso medio de 5 a 8 mg/cm^2 de superficie electrodiódica aparente, el substrato se disolvía rápidamente en el electrolito durante la polarización anódica, dando un color azul verdoso al baño; mientras que el depósito de rutenio se atacaba en ciertas zonas, especialmente en los bordes. Este resultado demostró que los depósitos de rutenio sobre cobre, aunque abundantes, son porosos y permiten el contacto del electrolito con el substrato y el consiguiente ataque del metal base.

La comparación de las curvas voltamétricas obtenidas con electrodos sin tratamiento previo, revela en todos los casos

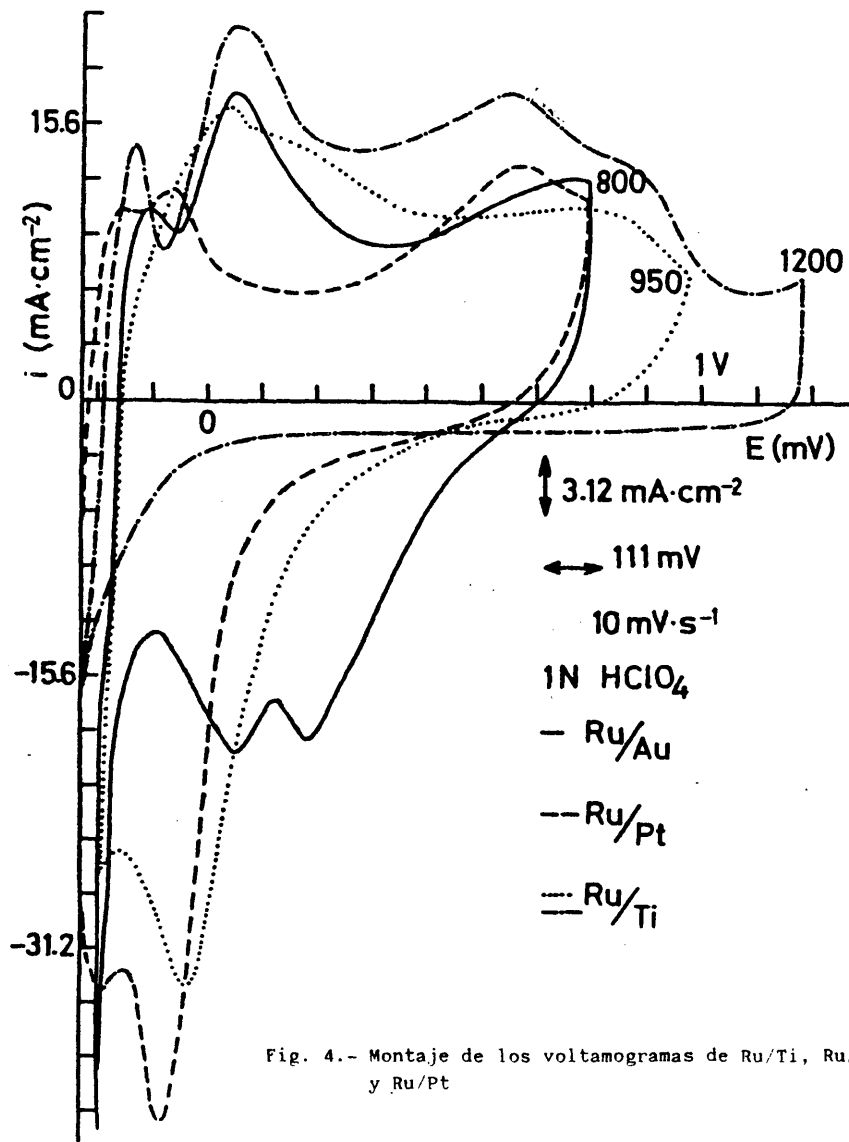


Fig. 4.- Montaje de los voltamogramas de Ru/Ti, Ru/Au y Ru/Pt

la aparición de tres picos de intensidad durante el barrido anódico y hasta un potencial de 700 mV. (ecs) y de dos picos catódicos durante el barrido de reducción previos del aumento de corriente debido a la descarga de ión H^+ .

Los picos anódicos aparecen en la zona de potenciales de desorción de hidrógeno, zona de la doble capa y en la de formación de óxidos.

Se observa una disminución de la intensidad de los picos en el orden de los metales del substrato Ti, Au y Pt, tanto en los picos anódicos como en los catódicos, lo cual indica bien distinta capacidad catalítica o bien distinta área real de la superficie electrodo. Al mismo tiempo se detecta un desplazamiento del potencial de los picos anódicos próximos a la zona de hidrógeno hacia valores más catódicos, en tanto que los potenciales correspondientes a la formación y reducción de óxidos se desplazan hacia valores más positivos, siguiendo la secuencia de substratos metálicos anterior.

Si estos electrodos se reducían previamente en la zona de potenciales de -200 mV a -250, durante períodos de tiempo de 5 a 15 min, los voltamogramas registrados presentaban rasgos distintos a los descritos en las mismas condiciones experimentales. En primer lugar, las intensidades de los barridos anódicos eran bastante similares para los tres tipos de electrodos mientras que las de reducción eran menores para los electrodos de Ru/Au. Los potenciales de todos los picos se desplazaban, en estas condiciones hacia valores menos positivos tanto en el ciclo de oxidación como en el de reducción, de acuerdo con el orden de metales ya conocido.

Para confirmar estos resultados, se llevó a cabo una

serie de ensayos con estos electrodos, tratados individualmente mediante repetición de los barridos cíclicos a 10 mV/s y diferente pretratamiento catódico. En estas condiciones se remarcó que sobre Ru/Au, los valores de las densidades de corriente de los picos se reproducían con notable exactitud independiente del potencial de pre-polarización, (en la zona de -200 a -300 mV. (ecs)) y del tiempo de aplicación de la misma. Es decir que los voltamogramas eran reproducibles siempre que se trataba catódicamente el electrodo durante un tiempo mayor de 5 minutos.

En cuanto a los potenciales de estos máximos, sólo se vieron afectados por el tratamiento catódico los de desorción de hidrógeno y de la zona de la doble capa, los cuales se desplazan hacia valores ligeramente más catódicos al aumentar el potencial de reducción o el tiempo de prepolarización. Los potenciales de formación y reducción de óxidos o bien permanecían constantes o decrecían de modo escasamente perceptible en el sentido mencionado.

En el caso del electrodo Ru/Ti, las curvas anódicas presentan los dos picos de oxidación conocidos si el potencial límite anódico se fijaba en 900 mV. (ecs), mientras que si se elevaba el potencial hasta la zona de 1.150 - 1.300 mV. aparecía a veces un tercer máximo de oxidación en torno a 1,0 V. En el semiciclo catódico, el número de máximos de reducción depende del potencial anódico final del barrido, así si este alcanzaba 700 mV. aparecen los dos máximos de intensidad; a potenciales finales de 900 mV, aparecía sólo un máximo y a superiores a los 1,15 V no aparece ningún pico de reducción. Como veremos más adelante e indicamos en la introducción, este fenómeno

no de irreducibilidad es propio del metal Ru.

Este electrodo fue sometido a otros tratamientos, aparte de la reducción catódica, para estudiar su influencia sobre el comportamiento anódico del electrodo. Así el electrodo se sometió a tostación al aire durante una hora a 200° C; los voltamogramas obtenidos en las condiciones experimentales citadas, con barridos de potencial hasta 1300 mV. reproducían con bastante fidelidad las curvas anódicas, con los cuatro máximos de intensidad ya descritos y ningún pico de reducción, con la única variación de que la oxidación del hidrógeno aparece a potenciales más positivos.

En el caso de que el electrodo se hubiera usado previamente en disoluciones de 250 gr/l. de NaCl a 60° C hasta potenciales de desprendimiento de cloro durante un período de una a cuatro horas, el comportamiento anódico del electrodo en HClO₄ 1N con barridos hasta 1.3 V era semejante a los anteriores en valores de intensidad y potenciales de oxidación y reducción del metal pero difiere en el fenómeno de desorción de hidrógeno que ocurría con menor densidad de corriente y a potenciales en torno a 0,0 V (ecs), es decir más positivos. Si después de siete horas de desprendimiento de cloro, se reducía el electrodo a -280 mV. según el pretratamiento usual, los voltamogramas repetían de nuevo los resultados obtenidos con pretratamiento catódico. Se puede resumir pues que el pretratamiento catódico garantiza una buena reproducibilidad del comportamiento electroquímico del Ru/Ti y que la existencia de óxidos previos o superficies oxidadas no bien reducidas, afecta al proceso de adsorción y oxidación de hidrógeno, originando a su vez una cierta inercia a la oxidación ulterior del metal, la cual se alcanza a potenciales ligeramente

más positivos que para una superficie limpia.

La comparación del comportamiento de los electrodos de Ru/Au y Ru/Ti según el pretratamiento aplicado demuestra que las densidades de corriente de la desorción del hidrógeno son siempre mayores sobre los electrodos de base Ti, mientras que las intensidades de oxidación son muy similares. Las curvas de reducción son distintas, ya que sobre el Ru/Au aparecen dos picos de reducción correspondientes a dos tipos de oxígeno con diferente energía de enlace al metal, mientras que sobre el Ru/Ti sólo aparece un pico de intensidad siendo el valor de esta última notablemente mayor que las dos del Ru/Au.

Los potenciales que rigen los fenómenos electroquímicos mencionados difieren en ambos electrodos. Así, el máximo de desorción del hidrógeno aparece a potenciales ligeramente más catódicos sobre electrodos Ru/Ti, en tanto que el primer proceso de oxidación se presenta a potenciales más anódicos sobre este electrodo y el segundo proceso a potenciales ligeramente más catódicos que sobre Ru/Au. Cuando el electrodo de Ru/Ti está algo oxidado entonces el potencial del segundo pico de oxidación es similar al de Ru/Au (en torno a 800 mV (ecs)). Los potenciales de reducción discrepan notablemente, de modo que cuando sobre el Ru/Ti el voltamograma presenta un máximo, éste aparece en la zona de potenciales negativos frente al ecs, es decir en la zona de descarga de hidrógeno, mientras que sobre Ru/Au los dos picos de reducción se localizan en la zona de potenciales positivos.

El comportamiento anódico de los electrodos de Ru/Pt, como veremos a lo largo de este trabajo, es muy similar estadísticamente al del Ru/Au y se refleja tanto en sus semejanzas co-

mo en sus diferencias. En la fig. 4 y la Tabla I se representan para comparación los valores de las intensidades de los picos de oxidación y reducción y los potenciales correspondientes.

T A B L A I

Elec- trodo	E_{ab}^H mV (ecs)	i_{ab}^H mA/cm ²	E_{ad}^H mV (ecs)	i_{ad}^H mA/cm ²	E_{ox} mV (ecs)	i_{ox} mA/cm ²	E_R^2 mV (ecs)	i_R^2 mA/cm ²	E_R^1 mV (ecs)	I_R^1 mA/cm ²
Ru/Ti	50,2	16,3	188	14	736,4	10,9	-	-	-44	33,5
Ru/Au	-97,8	10,6	79	17,5	800	12,1	233	19,2	78	19,8
Ru/Pt	-158,7	10,7	-61	11,7	658,6	13,4	-73	41,1	-203	33,6

La magnitud del proceso de oxidación, expresada por la carga de oxidación (Q_{ox}) consumida entre los mismos límites de potencial (-50 y 800 mV.) para los tres electrodos y dada en mC por cm² de superficie aparente, difiere bastante entre los tres electrodos. En la Tabla II se dan los valores de Q_{ox} y los de la densidad de peso del depósito. Según estos datos, la oxidación es mucho más profunda para el electrodo Ru/Ti a pesar de que su depósito es mucho menor. El electrodo de Ru/Pt es el menos oxidado. Estas diferencias pueden ser atribuidas a una mayor área real en los depósitos de rutenio sobre Ti y a un depósito más compacto y firme sobre el Pt, e incluso es posible que debido a la débil fijación del depósito, haya una oxidación parcial del metal substrato.

La comparación de estos resultados revela que los fenómenos electroquímicos observados con los electrodos de Ru sobre Au y Pt son cualitativa y cuantitativamente muy semejantes.

T A B L A II

Electrodo	Q_{ox} (mC/cm ²)	Peso, del depósito (mg/cm ²)
Ru/Ti	1.481	1,11
Ru/Au	870	8,37
Ru/Pt	319,9	4,12
Ru	3,75	hilo metálico
Ru	21,87	chapa corroida

Sin embargo los depósitos de Ru sobre Pt se obtienen con mayor facilidad, a más baja temperatura (45° C) y son de estructura menos porosa que sobre el Au. Esto último se comprobó en disoluciones de NaCl a 60° C, donde a potenciales de desprendimiento de cloro (en torno a 1,3 V) se detectó la corrosión del oro con formación en la disolución de $AuCl_4^-$. Por otro lado las curvas de oxidación de Ru/Ti presentan valores más altos de los parámetros y las de reducción difieren de las anteriores debido seguramente a la intervención del sustrato.

Por estas razones se eligió como electrodo de trabajo el Ru/Pt, con el que se pueden obtener resultados muy reproducibles, su depósito es muy resistente y estable en las condiciones experimentales que se requieren para la investigación del comportamiento anódico del Ru metal.

No obstante, los resultados así obtenidos se compararon con los de Ru/Ti y Ru/Au, así como con los de electrodos de Ru puro, en forma de hilo y lámina para dilucidar mejor las propiedades electroquímicas del metal.

15

IV. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL RUTENIO EN
DISOLUCIONES DE HClO_4 : VOLTAMETRIAS CICLICAS

4.1. Descripción de los voltamogramas e influencia del límite anódico del barrido sobre el ciclo voltamético.

Los voltamogramas de los electrodos de Ru en HClO_4 1N, se trazaron entre los límites del potencial de desprendimiento de hidrógeno, a -250 mV (ecs) y el de inicio de disolución del metal, $1,1$ V (ecs) aproximadamente. Previo al trazado del voltamograma, el electrodo se polarizó durante 15 minutos a -250 mV con objeto de eliminar todo resto de oxidación superficial y de acuerdo con el pretratamiento elegido, y descrito en la parte experimental, se registró la curva a una velocidad de barrido de potenciales lenta, esto es, de 10 mV/s, por razones que más tarde se discutirán.

Las curvas representativas así obtenidas, con potencial anódico límite de $0,8$ y $1,15$ V, se recogen en la fig. 5, donde con fines de comparación se representan también los voltamogramas obtenidos con electrodos de lámina ($0,47$ cm²) e hilo ($0,11$ cm²) de Ru metal en las mismas condiciones. En todos los casos, el ciclo anódico presenta dos máximos de intensidad en la zona de hidrógeno (picos H y A) en torno a los potenciales -160 y -65 mV (ecs), respectivamente. El primero de los cuales corresponde, evidentemente, a la oxidación del hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo y el segundo es de controvertida asignación ya que se ha discutido si corresponde a la oxidación de hidrógeno adsorbido sobre el metal o a la adsorción de OH^- o a la deshidratación parcial de un hidróxido superficial, según se ha expuesto en la introducción (16,17, 21) y estudiaremos con más detalle más adelante.

La zona de la doble capa aparece muy desdibujada ya

que se superponen las zonas del hidrógeno y del oxígeno con consumo de una alta densidad de corriente, lo cual indica un rápido y fácil proceso de adsorción de oxígeno a bajos potenciales que coincide con la oxidación del hidrógeno, como ya se ha señalado en la bibliografía (15,17, 19). A altos potenciales, surgen dos picos de intensidad, uno muy marcado (B) en torno a 650 mV. y otro más débil y de muy difícil detección, en torno a 900 mV. que revelan la formación de óxidos superficiales. La densidad de corriente pasa por un mínimo a potenciales de 1,1 V y a potenciales más positivos aumenta notablemente debido a los procesos de desprendimiento de oxígeno y simultánea corrosión del metal que pasa a la disolución en forma de RuO_4 , de acuerdo con los datos citados en la bibliografía (12,29, 30). Por ello, para evitar el ataque del electrodo, el ciclo voltamétrico nunca superó el potencial de desprendimiento de oxígeno. Como se observa en la figura, el semiciclo catódico presenta dos picos de reducción o ninguno en dependencia del potencial final del barrido. Los voltamogramas demuestran que a potenciales en torno a 1,1 V (ecs) se ha formado un óxido superficial pasivante muy estable y de difícil reducción, que tanto por sus características como por su ulterior oxidación concuerda con el compuesto RuO_2

$$E_o \left(\frac{\text{RuO}_2}{\text{RuO}_4} \right) = 1,387 \text{ V (enh)} \quad (7)$$

Los electrodos de Ru metal sufrieron un pretratamiento distinto al descrito para los de Ru/Pt. La lámina de Ru estaba corroída y pasivada por su uso en otros trabajos y con objeto de aumentar su actividad electrodo se le sometió a un ciclado rá-

pido de potencial, a velocidad de 100 mV/s, entre los valores -250 y 760 mV. durante 15 minutos, con un total de 45 ciclos. El voltamograma obtenido después de este tratamiento se representa en la fig. 5. Como se puede observar, se reproducen en estas curvas las características descritas para el Ru/Pt pero con valores de densidad de corriente mucho menor debido probablemente por un lado, a una menor área real y por otro a una parcial pasivación del electrodo. Hay que remarcar además que el pico A es muy débil y que el máximo de oxidación B aparece a potenciales más catódicos, así como el desprendimiento de oxígeno y disolución del metal. Estos últimos fenómenos indican que la superficie estaba inicialmente ya bastante oxidada.

La curva de reducción presenta los máximos a potenciales más anódicos y el primero indicaría una cierta reversibilidad del proceso de oxidación en B que se podría atribuir al efecto del ciclado previo, en coincidencia con lo descrito en (23-25). Este proceso consiste esencialmente, en la ulterior oxidación de un óxido superficial resistente a la reducción o incompletamente reducido en el semiciclo catódico.

El electrodo de hilo de Ru se sometió también a un pretratamiento de activación de 25 ciclos entre -250 y 650 mV. a una velocidad de barrido de 50 mV/s. El voltamograma subsiguiente presenta los mismos rasgos que la curva anódica con lámina de Ru pero con densidad de corriente aún menor. La curva catódica produce un pico de reducción semejante al observado para los electrodos de Ru/Pt. Estos resultados indican que no hay diferencia esencial en el comportamiento electroquímico de los electrodos de depósitos de Ru y los del metal puro y están en concordancia con los resultados publicados en (23,25); las discrepan-

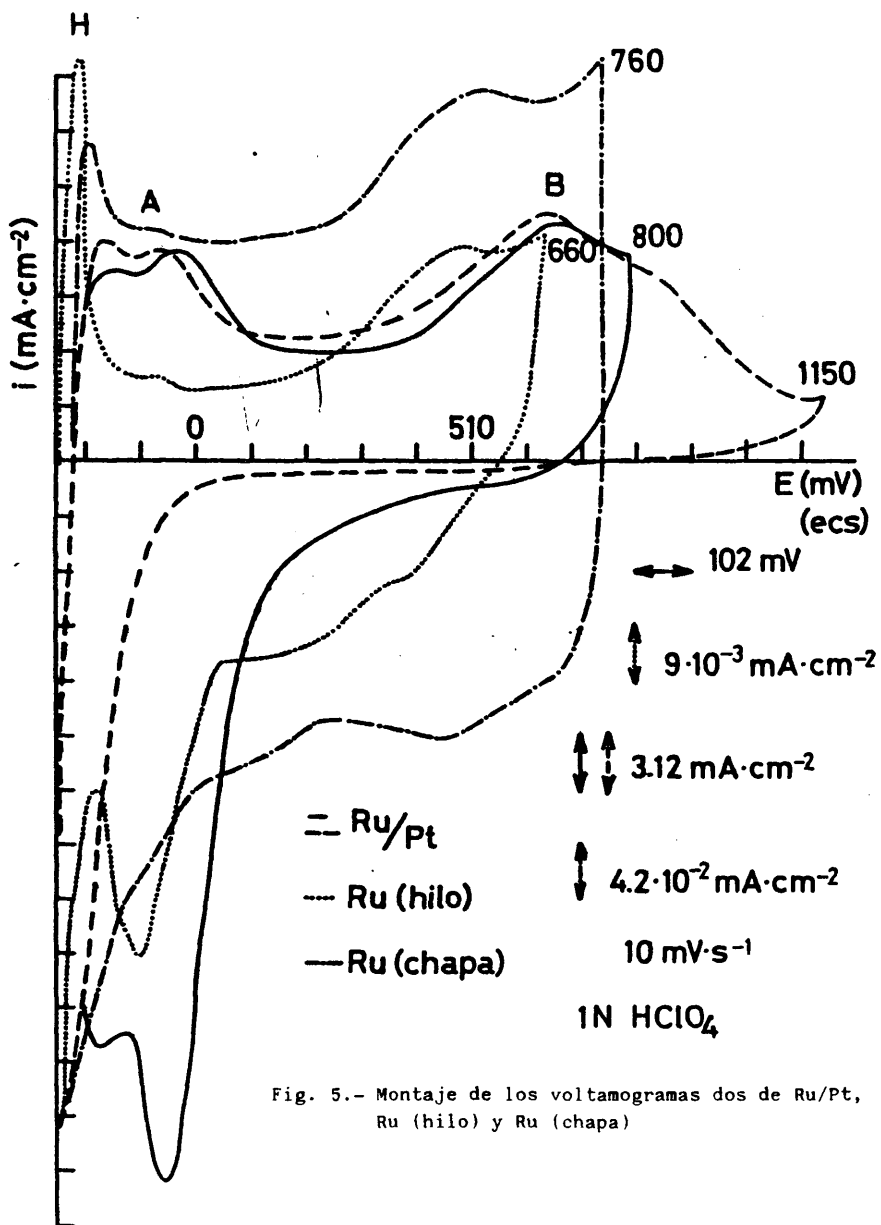


Fig. 5.- Montaje de los voltamogramas dos de Ru/Pt, Ru (hilo) y Ru (chapa)

cias se pueden atribuir a la diferente área real de las superficies electrónicas y a la insuficiente eliminación de los óxidos superficiales en el pretratamiento de activación.

La influencia del potencial final del barrido anódico sobre la estructura química de la capa oxigenada, que se forma sobre el electrodo de Ru en medio ácido, se refleja en la variación de las curvas catódicas registradas a continuación de la formación de tales especies, como se ilustra en las figuras 6 y 7. Los voltamogramas se trazaron a velocidad de 10 mV/s en disoluciones de HClO_4 1N, después del pretratamiento habitual, con una serie de potenciales finales que se extiende de 50 a 1000 mV (ecs). En la fig. 6 se recogen los barridos desde -230 mV hasta valores muy bajos de potencial. Como se puede observar, después del pico de oxidación del hidrógeno se detecta otro máximo de corriente en torno a 60 mV (ecs) a partir del cual se registra una rodilla en la curva catódica que se convierte en una onda de reducción de densidad de corriente apreciable, al mismo tiempo que tiene lugar un aumento de la sobretensión de descarga del hidrógeno. La naturaleza de este máximo no ha sido claramente dilucidada ya que Conway (16) la atribuye a desorción de hidrógeno ad- y absorbido, Burke y col. (20,21) sugieren la formación de un hidróxido superficial y otros autores niegan su existencia; en cambio, la onda de reducción es atribuida por Woods (23,24) a adsorción de hidrógeno, lo cual es rechazado por Conway quien la relaciona con la reducción de un óxido. Como se verá más adelante, nuestros resultados parecen confirmar la interpretación de Conway et al.

En la zona de potenciales que comprende la carga de la doble capa, la alta intensidad registrada indica un solapa-

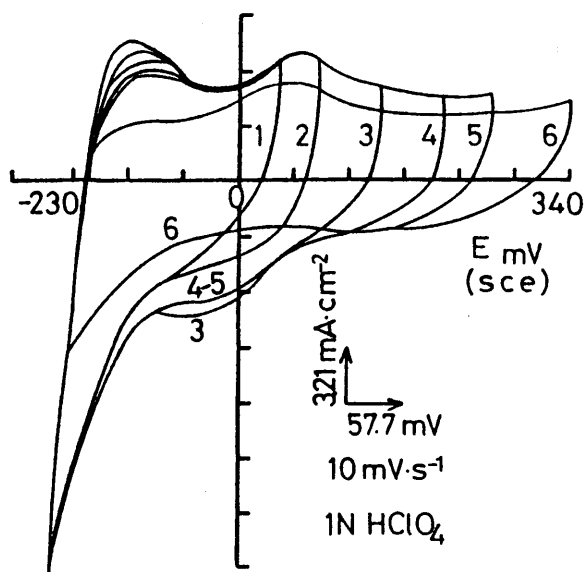


Fig. 6.- Ciclos voltamétricos hasta bajos potenciales anódicos

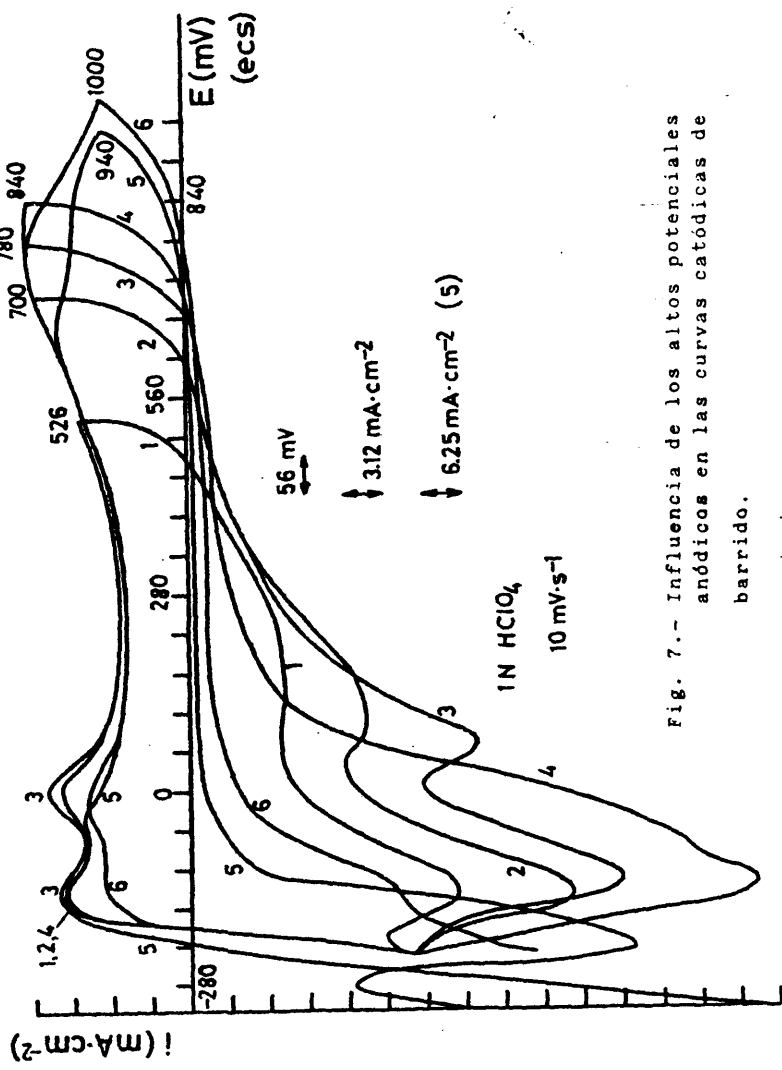


Fig. 7.- Influencia de los altos potenciales anódicos en las curvas catódicas de barrido.

miento de las zonas de hidrógeno y adsorción de oxígeno, como ya se ha señalado anteriormente. El incremento del potencial anódico a partir de 300 mV (ecs) produce un aumento de la adsorción de oxígeno hasta alcanzar un máximo en torno a 760 mV (Fig. 7). En esta zona de potenciales, las curvas catódicas revelan dos tipos de oxígeno adsorbido: uno de reducción más reversible, que presenta un ancho máximo, cuya intensidad y cantidad aumenta con el potencial anódico al mismo tiempo que el potencial del pico se desplaza a valores más catódicos, y otro cuya reducción se manifiesta con un pico de corriente muy agudo en la zona de hidrógeno y que aumenta igualmente con el potencial final anódico aunque el potencial apenas se desplaza. Además se puede comprobar que la formación de la capa anódica aumenta la sobreten-sión de descarga del hidrógeno.

Al aumentar el límite del potencial positivo hasta 1100 mV. la densidad de corriente disminuye de modo notable antes del aumento rápido debido al desprendimiento de oxígeno. Las curvas catódicas demuestran que el oxígeno unido al metal de modo más débil va reforzando su unión a medida que se aumenta el potencial anódico, convirtiéndose en una fase muy estable, más electroconductora y que por lo tanto su reducción coincide con la descarga del ión H^+ . El óxido de Ru que cumple mejor estas características es el RuO_2 .

4.2. Influencia del potencial inicial de barrido.

Se trazaron una serie de curvas en las que se variaba el potencial inicial del barrido de -50 a -300 mV, con el fin de estudiar la influencia de este límite catódico sobre los vol-tamogramas de oxidación y reducción. El potencial final del ba-

54

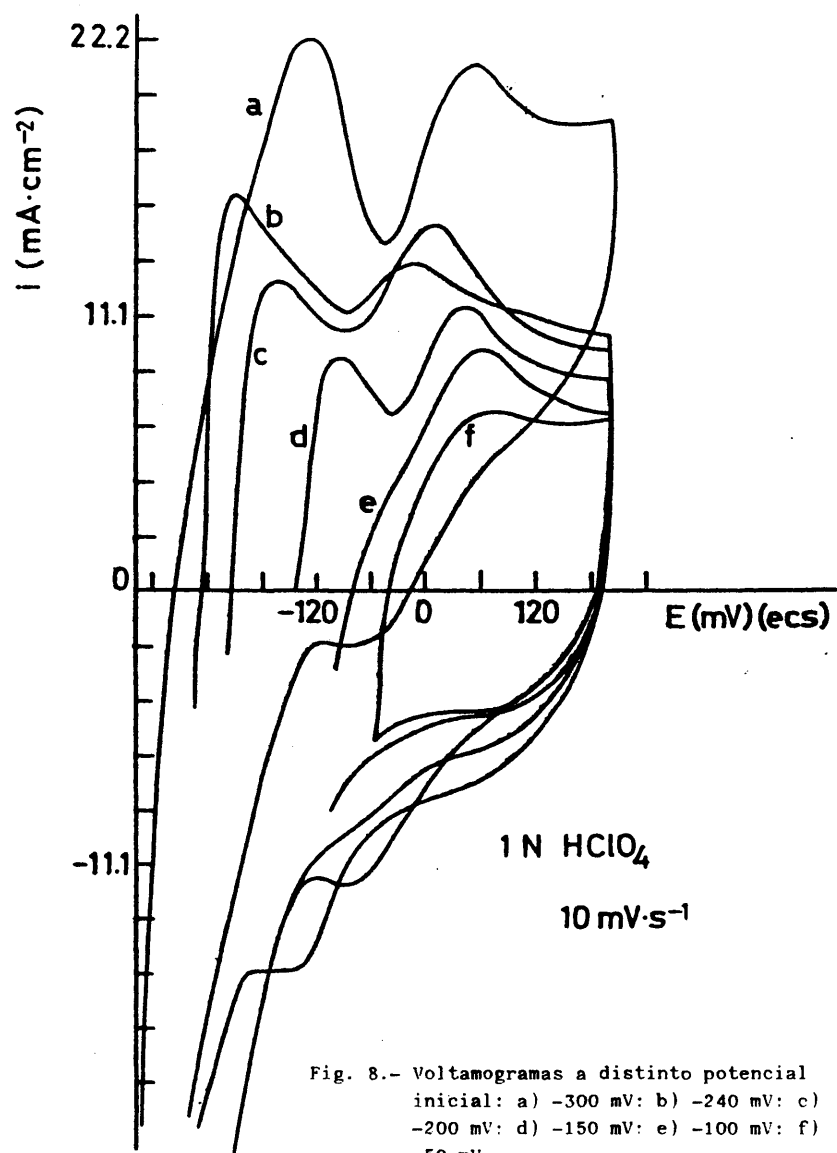


Fig. 8.- Voltamogramas a distinto potencial inicial: a) -300 mV: b) -240 mV: c) -200 mV: d) -150 mV: e) -100 mV: f) -50 mV

ruido se mantuvo constante a 200 mV (ecs) y el pretratamiento fue de polarización a -230 mV durante 30 minutos y 5 minutos de agitación con nitrógeno puro y circuito abierto. Como se puede observar en la fig. 8, el primer máximo de desorción de hidrógeno sólo aparece cuando la curva se inicia a potenciales menores de -200 mV (ecs). El máximo de atribución incierta (oxidación de hidrógeno adsorbido o formación de un primer óxido) aparece incluso a potenciales iniciales de -50 mV y su potencial se desplaza hacia valores más negativos en el mismo sentido que el potencial inicial. Las curvas catódicas presentan un pico de reducción.

Al aumentar el potencial inicial en sentido catódico, las intensidades de oxidación aumentan, lo cual indica la presencia de cantidades crecientes de hidrógeno ad- y adsorbido en el electrodo. Sin embargo, a partir de -200 mV, la curva de reducción subsiguiente disminuye hasta convertirse, en parte, en curva anódica, lo cual sugiere la existencia de un proceso de oxidación predominante sobre el proceso de reducción impuesto por el barrido catódico. Por otro lado, hay que subrayar que la carga eléctrica consumida en el proceso de oxidación, representada por el área limitada por el perfil anódico, es siempre mayor que la catódica, hecho que indica que el proceso estudiado no es muy reversible y que en el proceso de oxidación ocurren otros fenómenos distintos a la desorción de hidrógeno.

Los voltamogramas obtenidos después de 30 ciclos de potencial en el intervalo indicado no presentan alteraciones notables excepto una creciente desactivación del electrodo con respecto a los procesos catódicos. Estos resultados, en un primer examen parecen favorecer la tesis de que los fenómenos estu

diados se deben exclusivamente a procesos de oxi-reducción de hidrógeno adsorbido y no a una primera adsorción de oxígeno, aunque el potencial final de estos barridos (200 mV) está ya algo alejado de la zona de hidrógeno, y la desactivación del electrodo y el pico catódico sugieren cierta formación de un compuesto oxigenado.

Al aumentar el potencial final del barrido hasta 900 y 950 mV., no se observa alteración de la curva anódica al variar el potencial inicial de -300 a 350 mV. con o sin pretratamiento catódico, excepto en los picos de oxidación de hidrógeno que varían en su aspecto según el potencial y el tiempo de polarización previa. Las curvas catódicas, en este caso presentan un pico de reducción que se desplaza a potenciales más catódicos al elevar el potencial final de 900 a 950 mV., como se ilustró en la fig. 7.

De estos resultados se deduce que más que el tiempo de polarización importa el potencial catódico de pretratamiento, y que de estos el más efectivo para la limpieza y acondicionamiento inicial del electrodo sería en torno a -250 mV, el cual como hemos indicado anteriormente se eligió para un pretratamiento normativo.

4.3. Efecto del tiempo de prepolarización sobre los barridos.

El estudio de la influencia del tiempo de prepolarización sobre la forma de las curvas potenciodinámicas fue llevado a cabo con cierto cuidado y detalle. Se eligieron potenciales catódicos de pre-polarización en el intervalo de -230 a -325 mV (ecs), los cuales se aplicaron durante períodos de tiempo que se

prolongaban desde 5 minutos a 3 horas.

Después de esta pre-polarización catódica se dejaba abierto durante cinco minutos mientras se burbujeaba nitrógeno a través del electrolito para eliminar y disipar el hidrógeno desprendido y acumulado en la disolución en torno al electrodo de Ru. A continuación se trazaba el voltamograma anódico a partir de -250 mV. hasta 1150 mV y la curva de reducción en sentido contrario a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

De este modo, se ha registrado una serie de curvas que revelan ciertos rasgos comunes producto del tiempo de pre-reducción de los electrodos; esto se puede comprobar en el conjunto de las mismas recogido en la fig. 9 y que se da como representativa.

En primer lugar se observa que el primer máximo de desorción de hidrógeno no aparece afectado por el tiempo ni por el valor del potencial de polarización en la zona de potenciales citados. El valor de este máximo se sitúa siempre en torno a -180 mV. (ecs) y la intensidad del pico en unos 8 mA/cm².

El segundo máximo, en la zona de hidrógeno, parece desplazarse ligeramente hacia potenciales más positivos al prolongar el tiempo de pre-reducción si el potencial es menor de -300 mV y el tiempo de polarización mayor de 45 minutos. En cambio a tiempos más cortos o potenciales de -300 mV y más altos apenas sufren desplazamientos o incrementos de densidad de corriente. Así el máximo de este pico aparece en la zona de -30 a -70 mV con una densidad de corriente del orden de 9 mA/cm². Se puede subrayar sin embargo que este pico se ensanchaba con tiempos largos de polarización y las intensidades de la zona de la doble capa aumentan tendiendo a desdibujarse los picos del voltamograma.

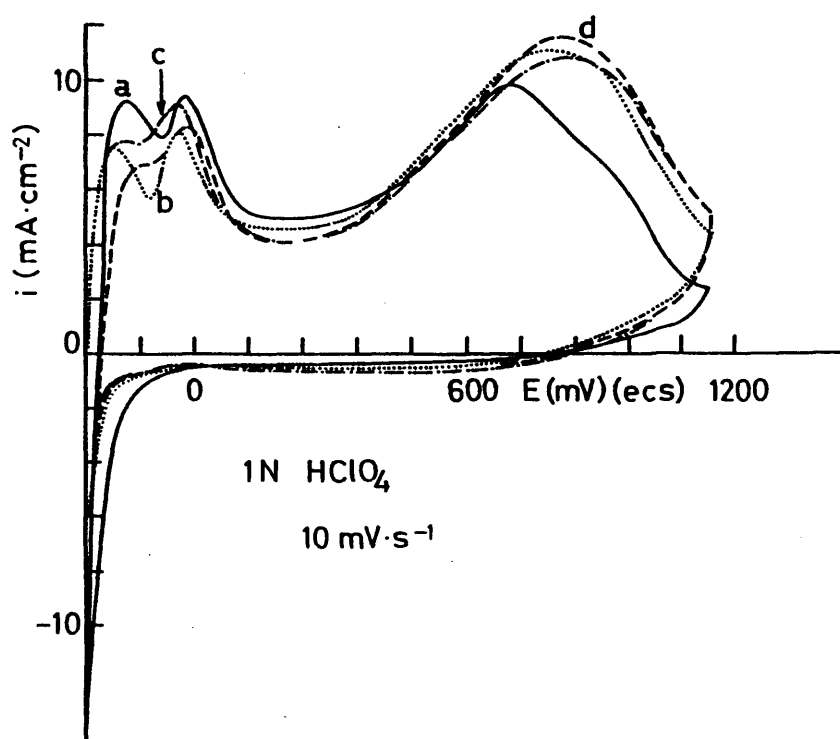


Fig. 9.- Voltamogramas entre potenciales límites constantes obtenidos a distintos tiempos de prepolarización del electrodo: a) 5 min; b) 15 min; c) 30 min; d) 1800 min

Estos rasgos parecen indicar que este máximo corresponde a la oxidación de hidrógeno ad- y absorbido, cuya cantidad es mayor a pre-polarizaciones prolongadas, el cual inhibe los ulteriores procesos de oxidación. El ensanche del intervalo de oxidación del hidrógeno sugiere que el hidrógeno absorbido se difunde en abundancia hacia al superficie del electrodo, sobre el cual se oxida, lo que permite mantener una alta intensidad anódica en esta zona. Esto se comprueba en el segundo barrido sucesivo en el que se observa una variación en esta zona con disminución de los valores de los picos y cambios de forma de la curva.

Esto además explicaría el desplazamiento que sufre el máximo del óxido anódico con el tiempo de polarización. A tiempos menores de 1 hora, este desplazamiento no es muy notable, sólo alcanza un máximo de 20 mV a cualquier potencial de polarización entre -230 y -300 mV, pero a tiempos mayores alcanza hasta unos 100 mV, Fig. 9. Los primeros barridos sucesivos no parecen afectar la posición ni forma de este máximo.

En cuanto al segundo óxido, que se detectaba esporádicamente en el intervalo de potenciales de 900 a 1000 mV, se comprobó que sólo aparecía en el voltamograma cuando no se aplicaba tratamiento alguno al electrodo o la prepolarización catódica duraba menos de 30 minutos a cualquier potencial de la zona citada. Por ello se atribuye a la oxidación de algún subóxido no completamente reducido y existente ya al iniciar el barrido.

4.4. Influencia de la composición del baño utilizado en la obtención de depósitos de Ru en el ciclo voltamétrico.

Para poder comparar la influencia del tipo de depósito de rutenio sobre la forma de las curvas potenciodinámicas, se

trazaron del modo usual los voltamogramas de oxidación y reducción con electrodos de Ru/Pt obtenidos a partir de baños de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y de $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$, cuya preparación se ha descrito en la parte experimental.

Los voltamogramas correspondientes al rutenio electrodeado a partir de disoluciones de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se registraron a velocidades de 2 mV/s entre -200 y 830 mV (ecs), en disoluciones de HClO_4 1N. El pretratamiento consistió en someter el electrodo a una prepolarización de -280 mV durante 30 minutos con agitación. Las curvas presentan un pico de desorción de hidrógeno y dos escalones en la zona del oxígeno. Estas curvas son muy similares a las obtenidas por Burke y col (21) en condiciones experimentales semejantes aunque a velocidades de barrido de 26 mV/s y sin pretratamiento de reducción tan profundo.

La curva catódica no presenta pico de reducción como corresponde a la reducción del óxido cuando se alcanzan potenciales finales altos semejantes al aquí indicado, Fig. 7.

Por otro lado los voltamogramas obtenidos con depósitos de Ru a partir de $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$, a la velocidad de 10 mV/s presentan las características ya conocidas y repetidamente descritas. En contraste con las otras curvas, este voltamograma exhibe picos nítidos en la zona del hidrógeno y un máximo bien definido en la misma zona de potenciales que la curva anterior. La curva catódica presenta la misma irreversibilidad mencionada.

De la comparación de las curvas se concluye que se obtienen perfiles mejor definidos con los depósitos del electrodo de $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$, aparte de una mayor superficie electrodo como se deduce de la relación de densidades de corriente registrada para ambos electrodos. A esto debemos añadir los inconvenientes

de la inestabilidad de la disolución de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la cual a las 24 horas presentaba un precipitado de polvo negro, soluble en HCl 8N con el cual forma una disolución de color similar al baño original. Al formarse este precipitado el electrolito variaba de color naranja a amarillo claro.

Estos resultados, aunque apenas discrepantes en cuanto a la formación de óxidos, revelan una cierta ventaja en el uso del baño de sales de nitrosilo de rutenio como electrolito, el cual como hemos indicado en la parte experimental, se adoptó para la obtención de electrodos de rutenio.

4.5. Efecto de la velocidad de barrido sobre los voltamogramas.

Con objeto de estimar el orden de velocidades con que transcurren los procesos de oxidación y reducción detectados en los voltamogramas, se varió la velocidad de barrido de los potenciales electródicos dentro de una zona de valores que se extendía de 0.5 a 150 mV/s. Se observó que en este intervalo de velocidades los voltamogramas apenas varían de forma, excepto a muy altas velocidades, dentro del rango de potenciales aquí examinados. Sin embargo, a velocidades de 0.5 y 1 mV/s aparece en el barrido anódico un solo pico de desorción de hidrógeno y a continuación una inversión del signo de la intensidad con un pico catódico. Al aumentar el potencial, la intensidad vuelve a ser positiva, en torno a -65 mV, aparece una onda y un ligero máximo a 370 mV. Y posteriormente el pico conocido del óxido a 800 mV. La curva catódica presenta los picos conocidos en función del potencial final de barrido; así, hasta $E_f = 700$ mV., el barrido inverso presenta dos picos casi superpuestos (Fig. 10). Con potenciales finales más altos, se observa sólo un pico o ninguno, es

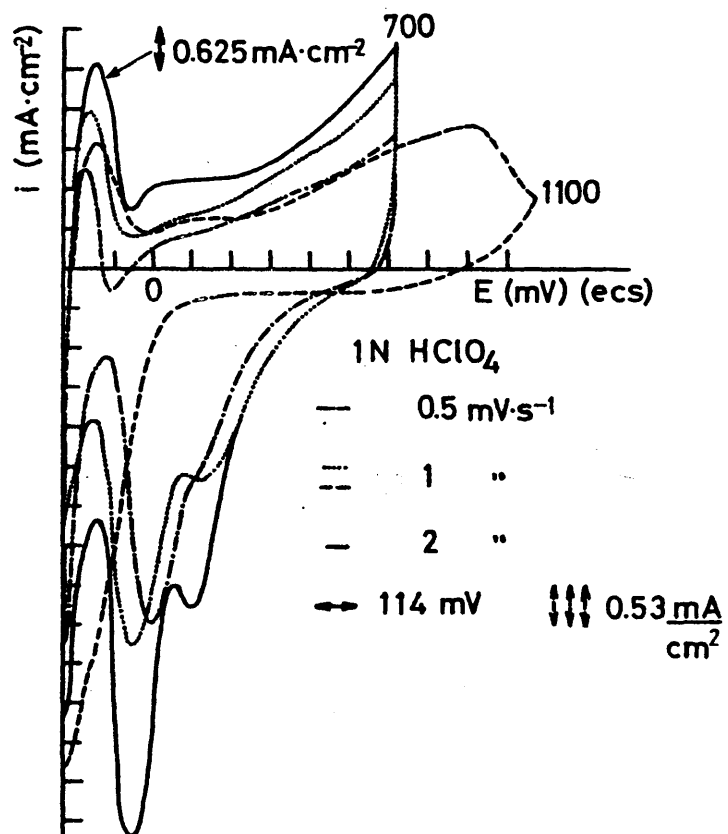


Fig. 10.- Curvas potenciodinámicas trazadas a bajas velocidades de barrido (de 0,5 a 2 mV/s)

decir aumenta la sobretensión de reducción del oxígeno ligado al metal y la de descarga de hidrógeno. Se debe subrayar que la carga consumida en la reducción, a estas velocidades es siempre mucho mayor que la utilizada en la oxidación del metal, aunque la usada en la desorción del hidrógeno es muy reproducible. A barridos de 1 mV/s la intensidad sólo sufre inversión si el electrodo ha sido sometido a una prepolarización catódica de 15 min. a -300 mV e iniciado el barrido a este potencial. o bien el electrodo no ha sufrido tratamiento. El pico de formación de óxidos se bifurca en dos que distan unos 150 mV y aparecen en torno a 600 y 750 mV.

Los picos de la curva catódica parecen depender, como se ha demostrado repetidamente, del potencial anódico final del barrido, así con barridos hasta 1150 mV las curvas no presentan pico o aparece uno a -250 mV.

La bifurcación del pico anódico desaparece en el segundo ciclo voltamétrico.

Al aumentar la velocidad a 5 mV/s se producen nuevas características en los voltamogramas: aparece un nuevo pico en la zona de hidrógeno que en principio se atribuye a desorción de hidrógeno y por otro lado la bifurcación observada en el pico del óxido a altos potenciales desaparece. Las curvas catódicas, como se ha observado reiteradamente, dependen del potencial final del barrido. A estos resultados debemos añadir que la magnitud de los picos de hidrógeno depende mas bien del tiempo que del potencial de polarización previa, sin embargo la intensidad de la zona que debería corresponder a la carga de la doble capa parece depender ligeramente del tiempo de polarización. Cuando este tiempo es corto, se obtienen bajas intensidades de desor-

ción de hidrógeno, tiende a desaparecer el primer pico de dicha desorción y aparece un hombro a altos potenciales después del pico anódico. Respecto a las curvas catódicas, trazadas a partir de potenciales finales, por ejemplo 680 mV, en que se originan dos picos de reducción, los potenciales de estos picos se han desplazado a valores más catódicos si se comparan con los obtenidos a 2 mV/s.

Las curvas obtenidas a velocidades de 10 mV/s repiten las características descritas anteriormente y permiten una clara delimitación de zonas activas del potencial. Al aumentar la velocidad de barrido aumenta la intensidad de la corriente y se desplazan los picos en el sentido del barrido, tendiendo a solaparse, y desaparecer los rasgos de las curvas. (Fig. 11).

La claridad y reproductibilidad de las curvas trazadas a 10 mV/s permitieron un estudio detallado de la influencia del tiempo y potencial de prepolarización, potencial inicial del barrido e historia del electrodo sobre la resolución de los voltamogramas y sus características. Debemos recordar que durante la prepolarización a potencial catódico constante, con períodos de tiempo que variaban de cinco minutos a tres horas, se agitaba constantemente el electrodo mediante burbujeo de la disolución con nitrógeno puro. En todos los casos, y para evitar la acumulación de hidrógeno sobre el electrodo, se dejaban transcurrir cinco minutos con el circuito abierto, sin detener la mencionada agitación, antes de iniciar el trazado de la curva. Para la prepolarización catódica se eligieron valores de potencial entre -350 y -230 mV. frente al ecs, los potenciales iniciales del barrido se variaron también entre estos límites.

Es de notar que los potenciales del óxido varían entre

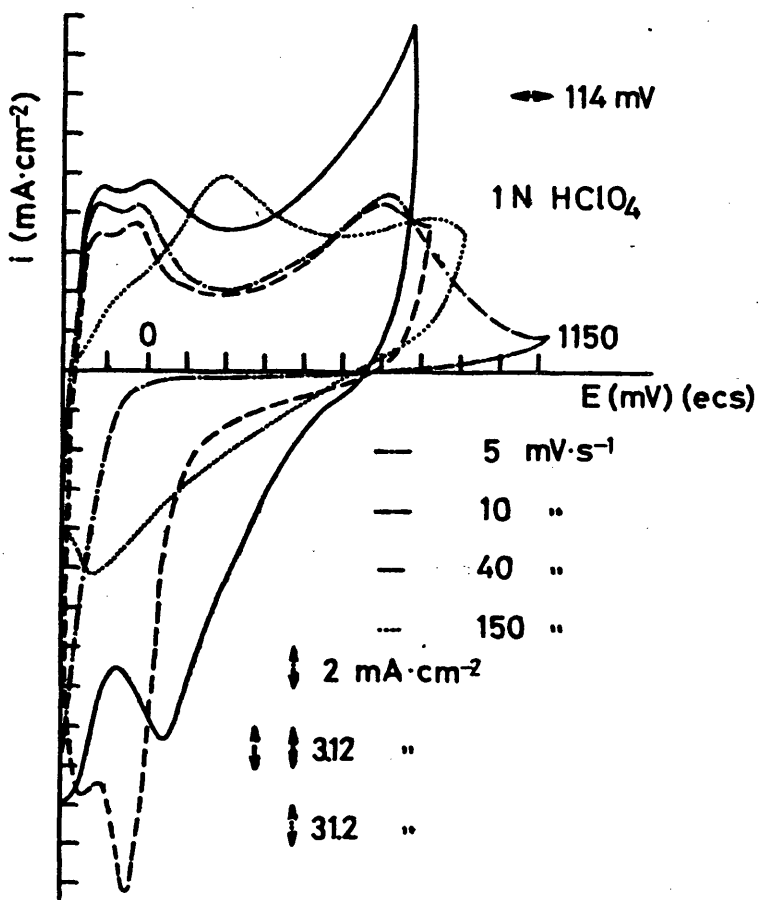


Fig. 11.- Curvas voltamétricas trazadas a velocidades superiores a 5 mV/s

los límites aproximados de 700 y 875 mV (ecs), variación que debe depender del estado superficial del electrodo y especialmente de la estructura del depósito de rutenio, sin que se haya podido establecer relación alguna entre su espesor, tratamiento y otros factores de preparación del depósito y el valor de este potencial. Solamente se puede constatar que a prepolarizaciones largas y altos valores catódicos se registran potenciales de oxidación altos. En este último caso el máximo aparece muy diferenciado y la intensidad de la región de la doble capa es ligeramente mayor.

En el caso de electrodos de Ru/Au en disoluciones 2N HClO_4 , los potenciales de los picos del hidrógeno son semejantes a los obtenidos con electrodos de Ru/Pt de gran superficie, a esta misma velocidad de barrido y no se ven afectados por el tiempo y el potencial de prepolarización.

Si se aumenta la velocidad de barrido, a partir de 5 mV/s se encuentra una relación entre las intensidades de los máximos de desorción del hidrógeno y la velocidad del barrido de potencial. Como se puede comprobar en las Fig. 12 y 13 esta relación es lineal para las intensidades y logarítmica para los potenciales de los máximos con una pendiente de aproximadamente 0,62 para el primer caso y de 120 mV/decada en el segundo, si se aplica al primer pico de la región del hidrógeno.

En cuanto al segundo máximo de la región del hidrógeno, la relación logarítmica entre las intensidades de pico y velocidades de barrido presenta una pendiente de valor uno lo cual indica un proceso de recubrimiento y no de difusión como se sugiere en otros trabajos (16). Esto se confirma por el valor del desplazamiento del potencial con la velocidad de barrido (Fig.

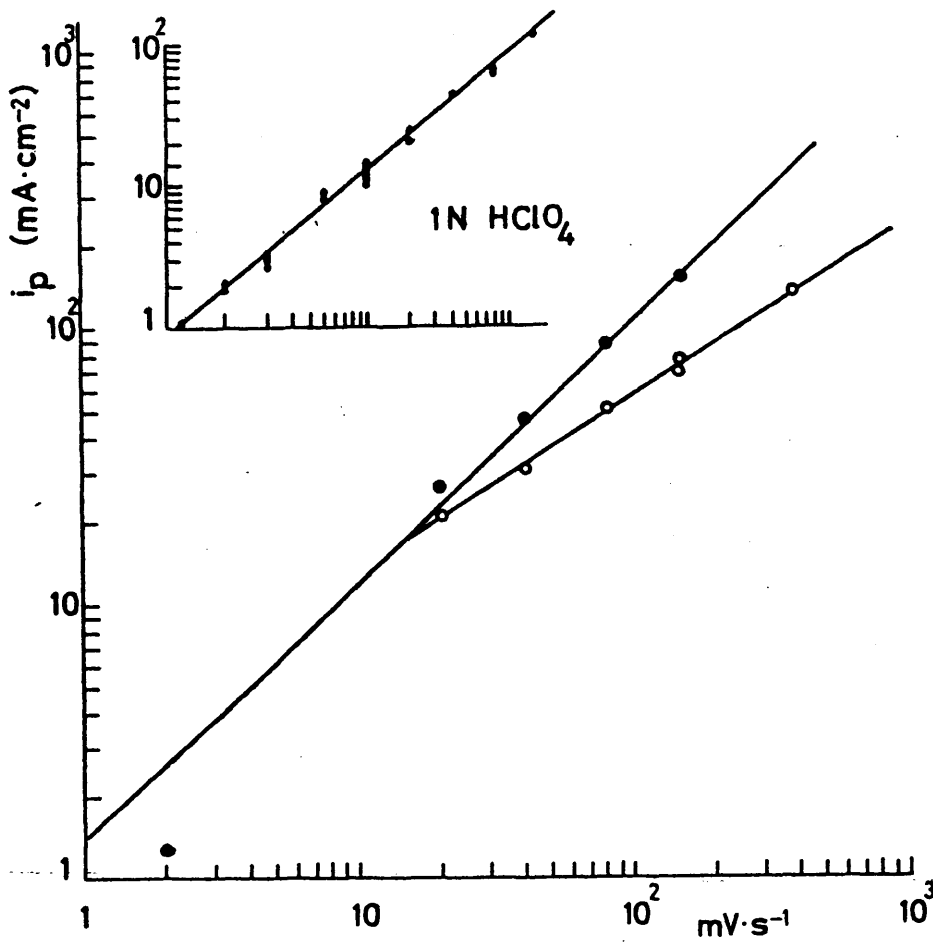


Fig. 12.- Variación de las intensidades de los máximos de la región del hidrógeno con la velocidad de barrido de potenciales: ●) Had; ○) Hab. Recuadro. Idem para el óxido.

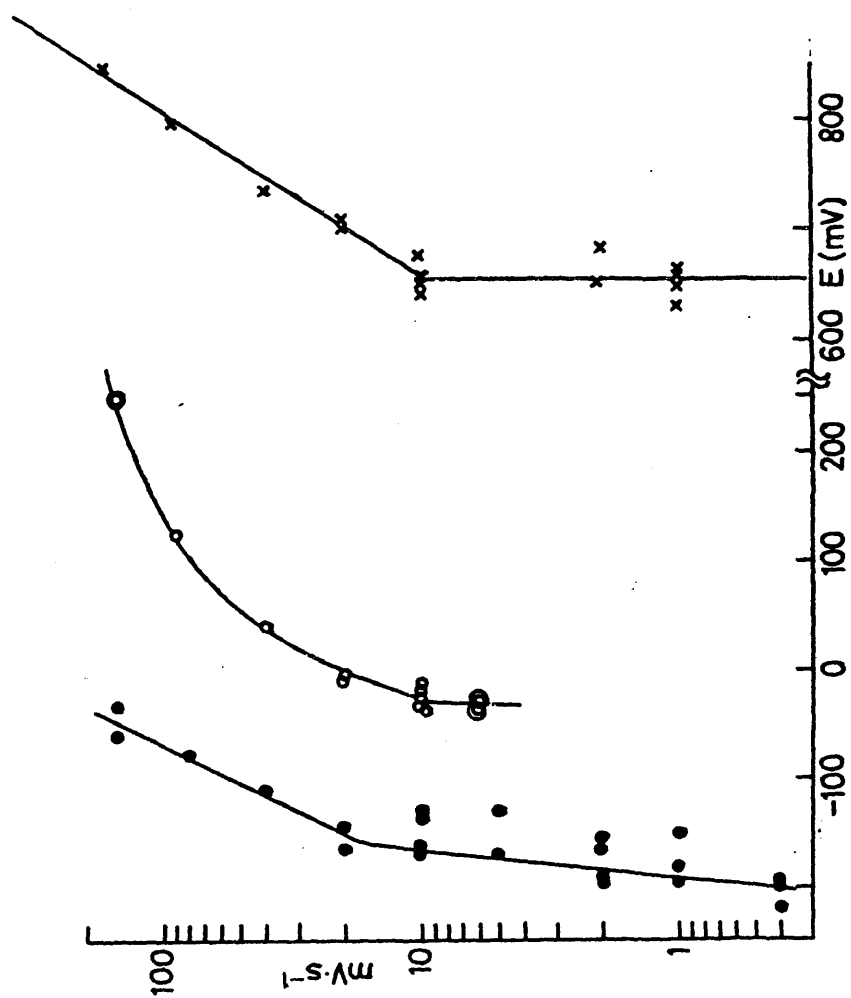


Fig. 13.- Desplazamientos del potencial de los máximos de los voltamogramas anódicos

13) el cual a bajos valores de velocidad de barrido presenta un valor constante y a partir de 10 mV/s una desviación que hasta valores de 40 mV/s se puede considerar lineal con una relación $\Delta V_p/\text{dec} = 120 \text{ mV}$. Estos resultados indican que en este proceso existe un equilibrio previo que es perturbado por la rápida variación del potencial, con un paso determinante muy lento que puede corresponder a la difusión y posterior desorción del hidrógeno $H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e$ (IV,22).

Respecto a la variación del pico del óxido, se observa en la Fig. 13 que aparece, como en el caso del hidrógeno, a un potencial constante en torno a 650 mV (ecs) que empieza a desplazarse con barridos de potencial superiores a los 10 mV/s. El valor del potencial corresponde al de la interfase $Ru_2O_3/RuO_2 = 937 \text{ mV (enh)}$ (7). En este proceso la relación logarítmica es $\Delta \log i / \Delta \log v = 0,83$, y el desplazamiento del potencial es de unos 140 mV/década, valores que se aproximan a los característicos de un proceso regido por la descarga de un electrón (34).

En los voltamogramas catódicos se observa que en aquellos barridos cuyo potencial final se establece en la zona de 600-900 mV y que por lo tanto, según informamos en la primera parte de este trabajo, daban lugar a dos máximos de intensidad de reducción, al aumentar la velocidad de barrido del modo anteriormente descrito, se produce una variación de las intensidades de estos picos y un desplazamiento de los potenciales de los mismos en sentido catódico. La representación de estas variaciones en las Figs. 14 y 15 demuestran que la relación de las intensidades con la velocidad del barrido catódico depende de los valores de este último, así en el caso del tipo de oxígeno de unión más lábil al metal $i_p^{R_2}$, esta relación es lineal a barridos len-

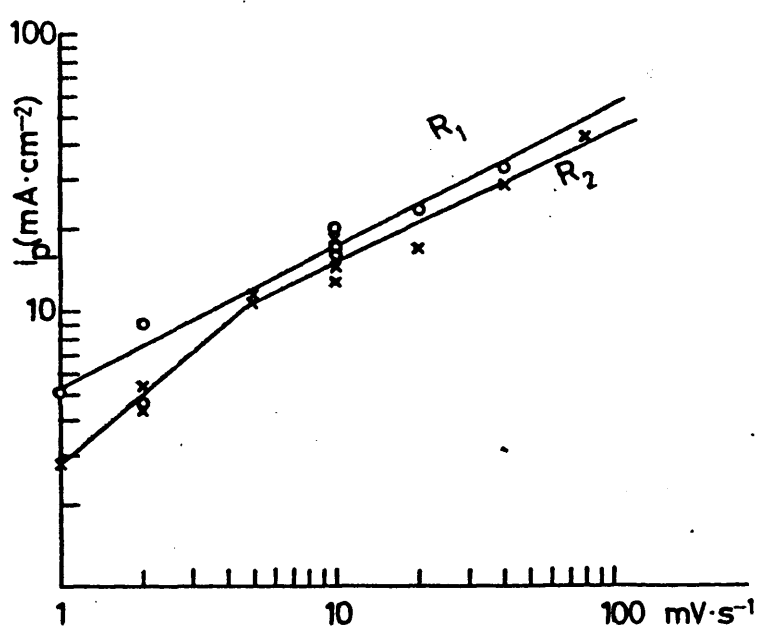


Fig. 14.- Variación de los máximos de intensidad de la reducción de la capa de óxido formada con barridos anódicos hasta 700-900 mV a distintas velocidades de barrido catódico.

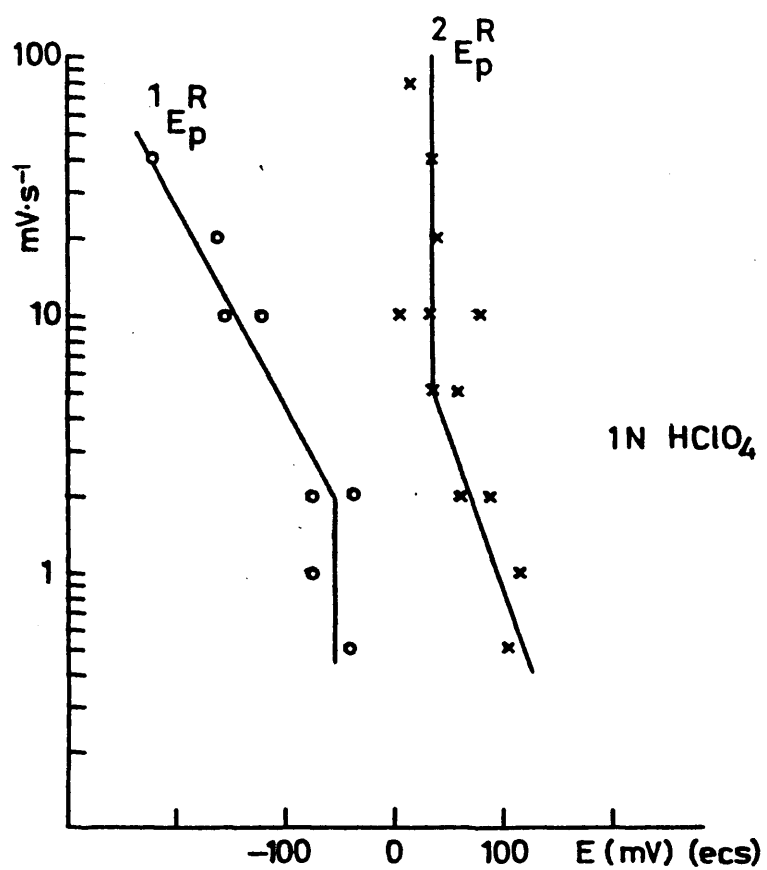


Fig. 15.- Desplazamiento de los potenciales de los picos de reducción de la capa de óxido con la velocidad del barrido catódico

tos (hasta 5 mV/s) mientras que a barridos rápidos es del tipo $i_p = K \sqrt{v}$. Este cambio de mecanismo se refleja en el desplazamiento de potenciales, E_p^R , el cual es de aproximadamente 70 mV/década a bajas velocidades de barrido y se mantiene constante para variaciones de 5 a 80 mV/s, todo lo cual sugiere según la teoría del barrido de potenciales que esta reducción es un proceso regido por la cinética de reducción del oxígeno a bajas velocidades de barrido y por difusión de los iones del oxígeno de la capa oxidada a la superficie de la misma.

En el caso del oxígeno más irreversiblemente unido al metal la variación de la intensidad también es proporcional a \sqrt{v} pero el desplazamiento del potencial es de 120 mV/década, lo cual sugiere una cinética de reducción lenta y más complicada, y no debida a un proceso de difusión a través de la capa oxidada.

4.6. Repercusión del ciclado continuo del potencial electrodoico sobre los voltamogramas.

Un método comúnmente empleado en Electroquímica para conseguir la activación de un electrodo consiste en someter el mismo a barridos rápidos de potencial entre dos valores determinados de modo que tengan lugar oxidaciones y reducciones sucesivas de la superficie electrodoica. Esta técnica se ha aplicado a los electrodos de rutenio electrodepositado realizando barridos de potencial entre -250 y 770 mV. a diferentes velocidades de barrido. Este intervalo de potenciales comprende la formación de los óxidos superficiales de Ru sin llegar a la pasivación que produce la formación de RuO_2 y revela en el barrido catódico los dos tipos de oxígeno que componen estos óxidos superficia-

les, como hemos demostrado anteriormente.

Los resultados obtenidos después de someter el electrodo al ciclado del potencial en la región mencionada demuestran que después de 15 ciclos los potenciales de los picos de desorción de hidrógeno y del óxido, se desplazan de modo distinto en función de la velocidad de barrido (Fig. 16). Así a velocidad de 2 mV/s, después del ciclado antedicho aumenta la intensidad de desorción de hidrógeno (apunta un segundo pico en esta región que desaparece con el ciclado) y de oxidación del metal, en tanto que disminuye la sobretensión de dicha desorción y se mantiene la de formación del óxido, el resto de la curva anódica se mantiene constante. El voltamograma catódico presenta una disminución de los picos de reducción aunque en general aumentan las intensidades catódicas, en tanto que los potenciales de los picos de reducción se desplazan ligeramente a valores más anódicos, siendo mayor el desplazamiento del pico más anódico. Estos resultados indican que el ciclado continuo del electrodo a esta velocidad activa los procesos anódicos y hace más reversibles los procesos de reducción.

Por otro lado, la carga eléctrica consumida en el proceso de oxidación es siempre menor que la de reducción, ambas cargas aumentan con el ciclado pero más notablemente la de reducción con lo cual aumenta la diferencia entre ambas cargas totales al aumentar el ciclado. Esto indicaría un aumento en la actividad de la descarga del hidrógeno a quien se atribuye el exceso de la carga de reducción sobre la de oxidación.

Al aumentar la velocidad de barrido a 10 mV/s, se observa la activación antedicha para las intensidades de oxidación de hidrógeno en tanto que el máximo de adsorción de oxígeno

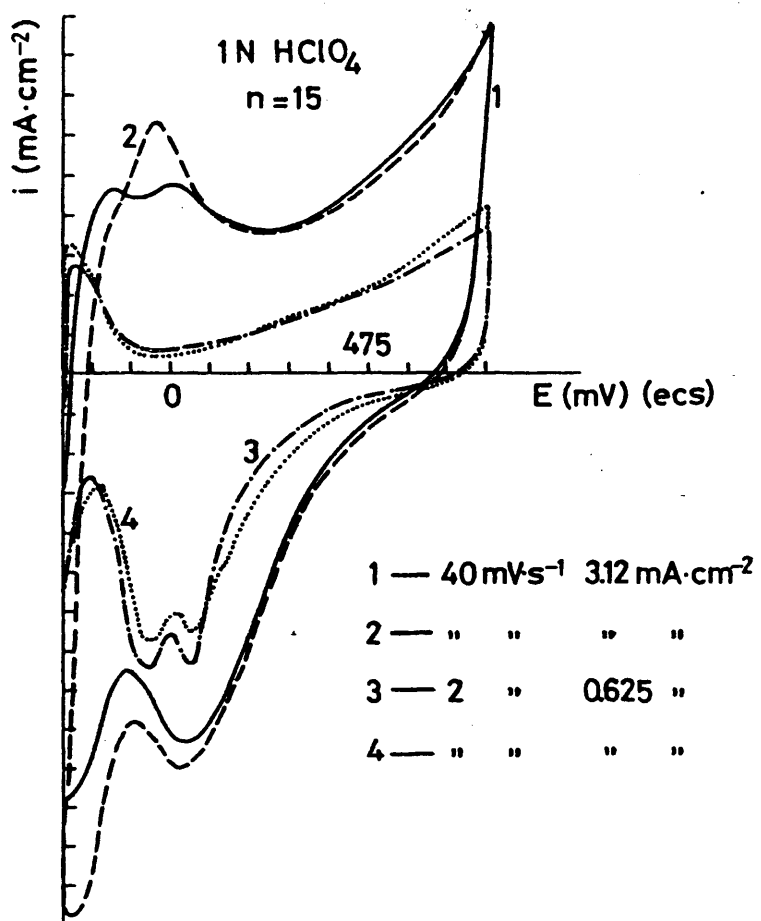


Fig. 16.- Efecto del ciclado de potenciales en el comportamiento voltamétrico del Ru en HClO₄.

no apenas varía, a parte de que al aumentar la velocidad de barrido el potencial del máximo se ha desplazado a valores más positivos como ya informamos anteriormente. La curva catódica revela un aumento de los picos de reducción y un desplazamiento hacia valores más catódicos, es decir el proceso se hace más irreversible. Estos resultados indican que excepto en la región del hidrógeno y doble capa, el efecto del ciclado se suma al de la velocidad, es decir aumenta la irreversibilidad de los procesos de oxidación del metal y reducción de óxidos, las cargas anódicas y catódicas disminuyen al aumentar la velocidad, pero a 10 mV/s el ciclado las aumenta e igualmente su diferencia, de acuerdo con la tendencia citada.

Estos defectos descritos se exageran al aumentar la velocidad, hasta 80 mV/s teniendo siempre en cuenta que el aumento de la velocidad de barrido origina un desplazamiento de los potenciales en sentido más irreversible. Así el efecto del ciclado se manifiesta de modo más notable en la curva de reducción; en la anódica, se activa y aumenta la desorción pero desaparece la desabsorción del hidrógeno con el ciclado; la formación del óxido metálico apenas se altera. Las intensidades de los picos de reducción aumentan y se desplazan ligeramente en sentido catódico, así pues aumenta la irreversibilidad pero no de una manera marcada. En cuanto a las cargas anódicas, estas disminuyen con el ciclado en orden mayor a mayor velocidad de barrido mientras que las catódicas crecen y este crecimiento es máximo a 20 mV/s, así pues las cargas anódicas y catódicas tienden a igualarse con el ciclado al aumentar la velocidad de barrido. (Hay que señalar que las variaciones de i ó E son muy pequeñas debido al bajo número de barridos pero puede ser indicativo).

La representación logarítmica de intensidades de los

picos anódicos frente a velocidades de barrido dan rectas en las que aparece que el desprendimiento de hidrógeno se activa con el ciclado siendo más eficaz este último al elevar la velocidad de barrido ya que aumenta la desabsorción hasta 40 mV/s; al pico de desorción le ocurre lo contrario, la activación es menor con el ciclado a medida que se aumenta la velocidad de barrido hasta el punto de que a 80 mV/s no varía; el pico de oxidación metálica apenas se ve afectado con el barrido cíclico de potenciales excepto a la velocidad de 2 mV/s en el que aumenta notablemente la intensidad. Esto significa que el ciclado activa solo el proceso de oxidación del hidrógeno tanto más a mayor velocidad de barrido.

En el caso de Ru depositado sobre oro, se estudió el barrido cíclico de potenciales de la zona de -250 a 400 mV (ecs) a velocidades que variaban de 10 a 120 mV/s. Después de 30 ciclos se observa en todos los casos que las intensidades tanto anódicas como catódicas del perfil voltamétrico disminuyen, así como tiende a desaparecer el pico de difusión de hidrógeno. En general, los potenciales de los picos apenas se desplazan después del continuo ciclado. Todo ello indica que contrariamente a lo observado con los electrodos de Ru/Pt, los electrodos de Ru/Au se desactivan gradualmente.

4.7. Efecto de la temperatura sobre el ciclo voltamétrico.

Este efecto ha sido estudiado variando la temperatura del electrolito de 5 a 50° C y trazando diversos voltamogramas a velocidades de barrido de 0,5, 1, 5 y 10 mV/s hasta los potenciales anódicos límites de 700 a 1150 mV con el fin de observar los cambios producidos en las curvas catódicas.

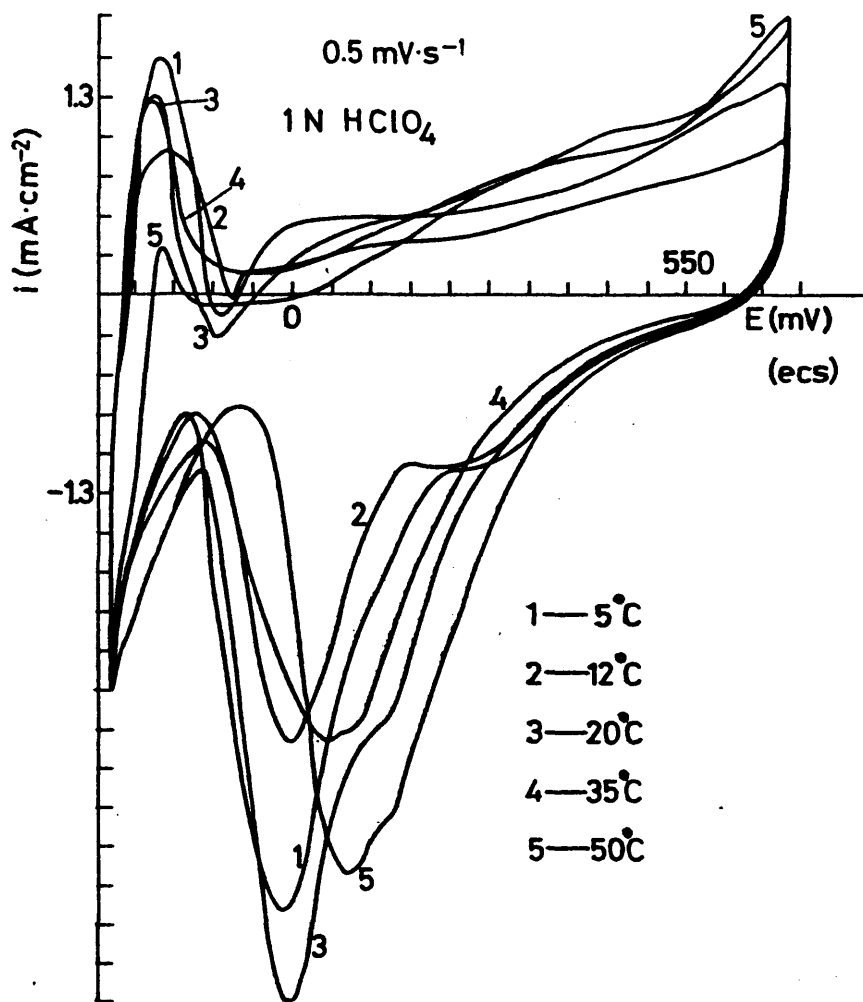


Fig. 17.— Influencia de la temperatura en la formación de óxidos superficiales a velocidades de 0,5 mV/s.

Los voltamogramas obtenidos con velocidades muy lentas de barrido (0,5 mV/s) en disoluciones de HClO_4 1N a 5° C presentan los rasgos ya descritos en el capítulo 4.5. Es decir sólo un pico anódico en la zona de hidrógeno seguido de un descenso rápido de la intensidad que se convierte en catódica y posteriormente una onda anódica. La curva catódica que se inicia a 700 mV. exhibe una onda catódica seguida de un alto pico de reducción antes de finalizar el ciclo a -270 mV (Fig. 17). Al aumentar la temperatura de 5 a 12, 20, 35 y 50° C se observa que el potencial de desorción del hidrógeno apenas varia con la temperatura, en tanto que disminuye la intensidad del máximo; el pico catódico que aparece en el barrido anódico persiste apenas afectado por la temperatura a potenciales ligeramente más catódicos, la onda anódica aumenta notablemente al alcanzar el baño los 35 y 50° C y se desplaza a valores más positivos en torno a 450 mV. La curva catódica presenta una onda que al aumentar la temperatura se va transformando en pico creciendo en altura y desplazándose hacia valores más catódicos; el pico más catódico también oscila en torno a un valor más alto de la intensidad con la temperatura y se desplaza anódicamente tendiendo a unirse con el anterior.

Cuando el potencial final alcanza el valor de 1150 mV., el potencial de oxidación a esta velocidad de barrido permanece inalterable así como su intensidad con el aumento de la temperatura, sin embargo parece que el electrodo se hace más oxidable y por lo tanto aumentan las intensidades notablemente en la región de 840 mV a 1150 mV observándose a 50°C una disolución del electrodo y desprendimiento de oxígeno. La curva catódica presenta una completa pasivación pero a 35° C tiene un pico de reducción a potenciales muy catódicos, casi superpuesto al desprendimiento de hidrógeno, así como a 50° C.

A velocidades de 1 mV/s, el pico de desorción de hidrógeno presenta las características anteriores al aumentar la temperatura pero ya en la curva se apunta un primer pico de oxidación de hidrógeno. Al aumentar la temperatura aparece más notoria la inversión de la corriente acompañado por la onda anódica que se desplaza a potenciales más anódicos y aumenta su intensidad. La curva catódica iniciada a 700 mV presenta dos picos de corriente que al aumentar la temperatura se desplazan ambos hacia potenciales positivos pero en grado mayor el más negativo, de modo que llegan a superponerse; por otro lado, el pico más anódico aumenta ligeramente mientras que el más catódico lo hace de forma muy marcada. Este último efecto se nota también si a temperatura constante se repite el barrido: el pico más anódico disminuye y el catódico crece en el barrido siguiente en tanto que los potenciales se desplazan como se ha dicho anteriormente.

Al aumentar la velocidad a 10 mV/s, en las condiciones experimentales descritas, la curva anódica apenas presenta pico de desorción de hidrógeno aunque esto no se puede imputar a efecto de la temperatura (Fig. 18). Al aumentar esta, (a 35 y 50° C), empieza a anunciarse la inversión de la corriente en torno a 10 mV (ecs). Como siempre, la desorción de hidrógeno se despolariza y disminuye su intensidad. En la curva catódica, el pico de reducción se transforma en dos a altas temperaturas aumentando en altura ambos con la temperatura, pero de modo más notable el más catódico. En los segundos barridos sucesivos se observa un achatamiento de la curva anódica y en la catódica una aproximación de los dos picos aumentando ligeramente el más catódico. Los voltamogramas trazados hasta 1150 mV presentan las características anteriormente descritas. Las curvas catódicas aparecen llanas como corresponde a la irreducibilidad de los

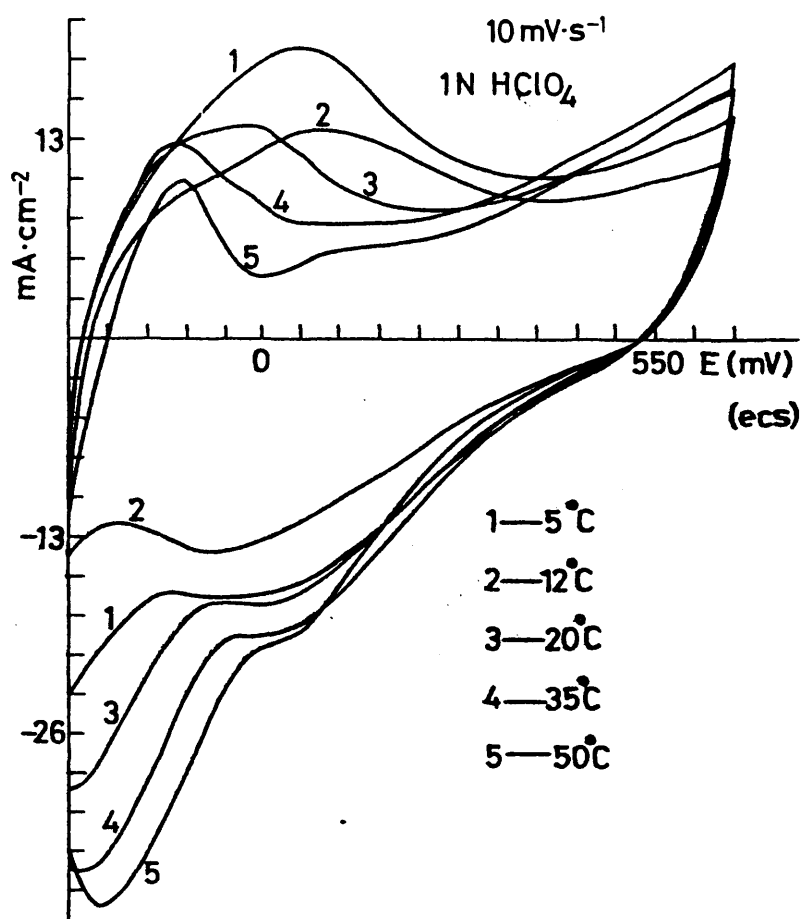


Fig. 18.- Influencia de la temperatura en los voltamogramas trazados a velocidad de 10 mV/s.

óxidos formados a altos potenciales. Este hecho se da igualmente con las otras velocidades de barrido estudiadas. Sin embargo a temperaturas superiores a 20° C aparece una onda de reducción a potenciales muy catódicos que aumenta con la temperatura.

Si se examina la influencia de la velocidad del barrido de potenciales cuando se mantiene la temperatura constante se observa una serie de rasgos que se describen a continuación para dos temperaturas extremas con fines de comparación:

A 5° C, al aumentar la velocidad del barrido en el orden de 0,5 a 10 mV/s en la región de potenciales -270 a 700 mV, la curva anódica presenta sólo un máximo seguido de un cambio de sentido de corriente a bajas velocidades, 0,5 y 1 mV/s; a 5 mV/s aparecen dos picos anódicos en la región del hidrógeno y a 10 mV/s no hay pico de desorción de hidrógeno. La curva catódica presenta un pico y una onda que se transforma en dos picos y por último en uno al aumentar la velocidad de barrido, tal vez porque ocurre un desplazamiento de los potenciales de los picos al aumentar la velocidad hacia valores más catódicos.

Si el barrido se extiende a 1150 mV, la curva anódica incluye un amplio pico de formación de óxido el cual parece desplazarse sin un sentido regular al aumentar la velocidad de barrido. La curva catódica es plana o sea corresponde a electrodo inactivo.

A 50° C, en los voltamogramas de -270 a 700 mV., trazados a 0,5 mV/s, aparecen en la región del hidrógeno de la curva anódica corrientes negativas, el resto de la curva es similar a las otras temperaturas con dos picos de reducción muy juntos en las curvas catódicas.

El aumento de la velocidad de barrido a 1 y 5 mV/s no

altera las características anteriores pero la inversión de corriente ha disminuído y su mínimo se presenta para $i = 0$. A 10 mV/s, el mínimo de la inversión de corriente ha aumentado, presenta un valor anódico aunque la curva conserva la forma anterior. El barrido catódico es semejante al anterior aunque el pico más anódico se ha convertido en onda y el pico más catódico aparece separado y muy notable. Al repetir esta curva la parte anódica no se aplasta pero el pico catódico crece aunque la onda no se altera.

Con barridos hasta 1150 mV., a velocidades de 0,5 mV/s, la curva catódica exhibe dos picos de reducción. A velocidades crecientes de 1 a 5 y 10 mV/s tienden a desaparecer los picos de reducción.

4.7.1. Resumen y discusión del efecto de la temperatura sobre los barridos voltamétricos.

Del estudio de los resultados obtenidos y descritos anteriormente se desprende que el efecto de la temperatura sobre los procesos de oxidación y reducción depende de la velocidad de variación del potencial a que es sometido el electrodo. De forma general, se observa que las curvas anódicas a velocidades lentas presentan sólo un pico de intensidades en la región del hidrógeno, el cual disminuye en altura al aumentar la temperatura y se desplaza ligeramente a potenciales más catódicos, es decir se despolariza. A velocidades de barrido mayores de 5 mV/s y temperatura ambiente baja, las curvas anódicas presentan otro pico en la región de los potenciales del hidrógeno que habíamos denominado inciertamente de desorción de hidrógeno o de formación de un primer óxido; sin embargo después del pico de desorción de hidrógeno se registra en esta región de la curva anódica un proceso de reducción que es más notable a medida que se aumenta la temperatura y que a temperatura ambiente o más baja sólo se detecta a muy lentos barridos de potencial. Después de este proceso localizado en esta zona de potenciales, la intensidad adquiere un valor positivo en forma de onda y presenta un máximo de oxidación en torno a los 800 mV. El incremento de temperatura afecta apenas el potencial y la intensidad de la oxidación a barridos lentos, pero se desplaza hacia potenciales más negativos y su intensidad pasa por un máximo al aumentar la temperatura si el estudio se realiza con barridos superiores a 1 mV/s. En cuanto a la onda anódica que sucede al proceso de reducción se observa un desplazamiento en el sentido del barrido anódico y una disminución de sus intensidades al aumentar la temperatura

(Véase Fig. 17).

La forma del semiciclo catódico del barrido depende como ya es sabido, del potencial final de la oxidación. En los barridos hasta 700 mV., la curva catódica presenta una onda seguida de un máximo de reducción que se convertirá en dos picos al aumentar la temperatura. Estos dos picos catódicos sólo se detectan a bajas velocidades de barrido o a altas temperaturas; a medida que se aumenta la velocidad de barrido a partir de 5 mV/s., se requieren más altas temperaturas para ser detectados, en caso contrario sólo aparece un máximo catódico. A medida que se aumenta la temperatura los picos se aproximan, de manera que a velocidades de 0,5 mV/s (Fig. 17), el pico de reducción a altos potenciales positivos se desplaza hacia los negativos, mientras que el pico de reducción más catódico se desplaza hacia los positivos, el primero aumenta al mismo tiempo en intensidad y el segundo oscila. A velocidades de barrido mayores, Fig. 18, ambos picos se desplazan con la temperatura hacia potenciales más positivos, pero el valor del desplazamiento es mayor para el pico más catódico por lo que tienden a solaparse. La intensidad de este último crece de modo más notorio con la temperatura que el más anódico cuyo aumento es más bien ligero. (Es curioso subrayar que este fenómeno es paralelo al observado con el fenómeno de reducción de los barridos anódicos a creciente E_f lo que sugiere que el pico tan catódico que aparece a altas temperaturas o lentas velocidades de barrido es debido al mismo fenómeno). Estos resultados indican que a medida que aumenta la temperatura la reducción de la capa de oxidación es más reversible y que el proceso de reducción transcurre a través de dos etapas, una de ellas (la más catódica) sólo se percibe a barridos muy lentos o a altas temperaturas o sea el oxígeno más irreversiblemente ligado es el

que se reduce más lentamente.

Esto es confirmado con los barridos hasta 1150 mV. en los cuales los voltamogramas anódicos presentan un máximo de pasivación del Ru en torno a 800 mV., esta pasivación disminuye y al mismo tiempo se activa el desprendimiento de oxígeno al aumentar la temperatura. A velocidades de barrido lentas (0,5 mV/s) la temperatura no parece afectar el potencial o la intensidad de este pico de oxidación; a velocidades más rápidas parece que la oxidación inicialmente se despolariza, pero luego se hace más difícil al aumentar la temperatura, simultáneamente la intensidad pasa por un máximo en función de estos últimos parámetros. Esto puede interpretarse como una más fácil oxidación al aumentar la temperatura, pero que al mismo tiempo, la capa inicial rápidamente formada impide una ulterior oxidación del electrodo. La curva de reducción del óxido formado a este alto potencial, como es sabido, demuestra que el óxido formado RuO_2 es prácticamente irreducible. Sin embargo a altas temperaturas se detecta un pico de reducción a potenciales muy catódicos, la intensidad de este pico crece dentro de la zona antedicha, con la temperatura y se detecta mejor y hasta los dos picos a velocidades lentas de barrido de potenciales. Si este pico no se debe a la reducción de algún compuesto de Ru que ha pasado a la disolución a altos potenciales, entonces se puede señalar que se debe a un proceso lento de reducción que tiene lugar a altos potenciales catódicos y que sólo se puede captar con variaciones lentas del potencial o bien convertirlo en más reversible incrementando la temperatura. Estos fenómenos de formación y reducción de óxidos coinciden con algunos de los resultados de Conway (25), ya que este autor sólo estudió velocidades de barrido relativamente rápidas.

En relación con el aumento de la velocidad de barrido manteniendo la temperatura de la disolución constante, los voltamogramas presentan los rasgos que se describieron en el capítulo 4.5. sobre influencia de la velocidad de barrido de potenciales en la formación y reducción de óxidos superficiales, a saber: en la curva anódica sólo se observa un máximo en la zona de hidrógeno seguido de un cambio en el signo de la corriente y que al aumentar la velocidad se captan dos picos de intensidades sólo a bajas temperaturas. En la curva de reducción se registran una onda y un pico catódico que al aumentar la velocidad de barrido se transforman en dos picos que se desplazan en sentido catódico. La extensión del barrido a más altos potenciales revela un pico de oxidación y la pasivación del electrodo.

En todos los casos, los potenciales de estos picos se desplazan al aumentar la velocidad, en el sentido del barrido al mismo tiempo que crece su intensidad. En la reducción este efecto es más notable sobre el pico más catódico, lo que confirma su lentitud e irreversibilidad.

En resumen, el efecto de la temperatura, sobre la oxidación y reducción es semejante al del potencial final del barrido y como veremos más adelante, al del tiempo a potencial constante. El aumento de la temperatura adelantará la oxidación del metal a potesenciales más catódicos, y por lo tanto si se mantiene el potencial constante y se eleva la temperatura se oxida más profundamente el metal y su manifestación en la curva de reducción es semejante al efecto que ejerce un aumento de potencial anódico a temperatura ambiente. La diferencia consiste en que al elevar la temperatura el proceso de oxi-reducción es más reversible.

Esto último es tanto más así, que incluso cuando se al

canzan potenciales en que se pasiva el electrodo, se percibe, a barridos lentos, una reducción en dos etapas. Esto indica que esta capa pasivante, supuesta de RuO_2 , se reduce muy lentamente, a potenciales muy catódicos, a temperatura ambiente, pero no se detecta debido a la superposición de la descarga de hidrógeno. Sin embargo, se descubre esta reducción si se aumenta la temperatura ya que se despolariza el proceso.

88

V. ESTUDIO DE LA ZONA DE HIDROGENO

5.1. Influencia del potencial inicial sobre las curvas de desorción y adsorción del hidrógeno.

Como se ha descrito en el Capítulo IV la región del hidrógeno presenta un máximo de desorción cuando las velocidades de barrido de potenciales son inferiores a 2 mV/s. A más altas velocidades, se perfilan dos máximos: uno de desadsorción del hidrógeno y otro cuyo origen no está completamente aclarado si se debe a la oxidación del hidrógeno adsorbido en el metal o a una primera adsorción de oxígeno u OH^- (véase fig. 6 a 11).

Por otro lado, al estudiar la influencia de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico del rutenio en medio ácido se observó que el máximo de desorción disminuía y su potencial se desplazaba hacia valores más catódicos al aumentar la temperatura. Con estos datos se inició un estudio más detallado del comportamiento del rutenio en la zona de potenciales del hidrógeno cuyos resultados se describen a continuación.

Se realizaron en primer lugar una serie de experimentos con electrodos de Rutenio electrodepositado sobre Pt a partir de disoluciones de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se emplearon disoluciones de HClO_4 2N y con objeto de estudiar la influencia del potencial inicial sobre las curvas del barrido de la zona de hidrógeno, se varió este potencial progresivamente desde -450 hasta -100 mV (ecs) manteniendo constante a 70 mV. el potencial final del barrido. El pretratamiento del electrodo consistió en una polarización catódica galvanostática a 2 mA/cm^2 durante diez minutos. Los voltamogramas se trazaron a distintas velocidades de barrido entre los valores de 1 mV/s y 185 mV/s.

Los resultados obtenidos en estas condiciones se pue-

den resumir del siguiente modo y en esencia coinciden con los descritos en apartado 4.2.:

1º) En todo el rango de velocidades estudiadas y a diversos potenciales iniciales siempre aparece un pico de oxidación de hidrógeno excepto a velocidades de barrido de 20 mV/s cuando el potencial inicial es más positivo de -250 mV (ecs) en cuyo caso se registran dos picos de oxidación. Este resultado contrasta con el observado con los electrodos de Ru obtenidos a partir del baño de nitrosilo y disoluciones de HClO_4 1N (fig. 11) y se puede atribuir a la delgada capa de Ru depositada en este caso que disminuye su porosidad y capacidad de resolución y a la mayor acidez del electrolito. En (16) se usan depósitos a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, y, en H_2SO_4 1N, se obtienen dos picos si la curva empieza a potenciales más catódicos de 0 mV (erh) a 8 mV/s).

2º) Al variar el potencial inicial del barrido en sentido positivo, la intensidad del pico de oxidación pasa por un máximo que se alcanza cuando el barrido se inicia a -250 mV (ecs). El potencial de este pico de intensidades, mientras tanto se desplaza al principio en sentido catódico pero a partir del potencial inicial de -250 mV, el potencial del máximo se desplaza en sentido positivo. Estos fenómenos son independientes de la velocidad de barrido. (Debemos recordar que según P. Delahay, J. Am. Soc. 75,1190 (1953) el E_p es prácticamente independiente de E_i si la corriente a E_i es despreciable frente a i_p).

3º) Se observa que al llegar el barrido a su límite anódico (70 mV (ecs)) y cambiar el sentido del barrido, iniciando la curva catódica hay un trecho de potenciales en los cuales las intensidades continúan siendo anódicas y con cierta ten

dencia a reproducir la curva anódica. Este trecho de potenciales y la carga asociada es un índice de irreversibilidad del proceso de oxi-reducción reversible, la inversión del barrido debía originar un cambio rápido del signo de la corriente; este fenómeno es idéntico al observado en la oxidación de hidrógeno sobre metales nobles (1). En este caso se comprueba que al aumentar la velocidad de barrido este trecho de potenciales con intensidad anódica anómala aumenta la irreversibilidad del proceso. Al iniciar el barrido a potenciales crecientemente anódicos, este trecho de potenciales disminuye o sea decrece la irreversibilidad. Este último efecto también se observa con el ciclado continuo de la zona de potenciales.

4º) El ciclado continuo de esta zona de potenciales (de -450 a 70 mV) origina una desactivación creciente del electrodo a cualquier velocidad y a cualquier potencial inicial de barrido. Esta desactivación se manifiesta en una disminución progresiva de las intensidades, en el desplazamiento en sentido anódico del potencial del máximo y en una disminución de la carga consumida en los procesos anódicos y catódicos.

5º) Las curvas catódicas no presentan máximo alguno excepto a barridos a 20 y 40 mV/s en que se observa un escalón a potenciales próximos a -300 mV. (ecs); sin embargo la carga consumida en el semiciclo catódico es siempre menor que la correspondiente al semiciclo anódico excepto a la velocidad de 1 mV/s. Con el ciclado continuo del electrodo disminuye la carga catódica y la curva se desplaza a potenciales más catódicos, es decir aumenta la sobretensión de la descarga del hidrógeno.

En el caso de que los depósitos de Ru se obtengan de $\text{Cl}_3(\text{NO})\text{Ru}$ sobre sustrato de oro, estos electrodos de Ru/Au en

disoluciones de HClO_4 2N y límites entre -300 y 400 mV (ecs) a velocidades de 10 mV/s presentan dos picos anódicos cuando el potencial inicial es más catódico que -250 mV. En los barridos con potencial inicial más positivo que este último valor, las curvas producen un sólo máximo. El potencial y la intensidad del pico más catódico, cuando aparece, es decir, en curvas con potenciales iniciales de -300 a -230 mV, no parece depender de este potencial inicial; sin embargo el segundo pico desplaza su potencial en sentido positivo (de 40 a 70 mV) y disminuye progresivamente su intensidad a medida que se desplaza el potencial inicial de barrido a valores más positivos. Las curvas catódicas presentan siempre un máximo amplio. Los barridos continuos entre -200 y -10 mV (ecs) a 2 y 10 mV/s presentan las características antedichas con una desactivación del electrodo que se manifiesta en la disminución de las intensidades de pico y de las cargas anódicas. Igualmente se observa una insuficiencia de hidrógeno debido a que el potencial inicial es demasiado anódico. Las curvas anódicas en estas condiciones no presentan máximo alguno. Como se discutirá posteriormente todos estos resultados apoyan la interpretación de que los máximos se deben a la presencia de hidrógeno adsorbido, absorbido y H_2 junto al electrodo.

5.2. Influencia del potencial final del barrido sobre los voltamogramas de la zona del hidrógeno.

Para el estudio de la influencia del estado de oxidación superficial del electrodo sobre la adsorción y descarga del H^+ , se trazaron voltamogramas a 10 mV/s en disoluciones de HClO_4 2N, con electrodos de Ru/Pt, obtenidos a partir de baños de $\text{Cl}_3(\text{NO})\text{Ru}$. Se polarizó previamente el electrodo a -230 mV

(ecs) durante 15 minutos y a continuación se registraron ciclos de barridos desde este potencial hasta un potencial límite que se aumentó gradualmente de -60 a 950 mV (ecs). Las curvas anódicas entre -230 y -60 mV presentan un solo pico de oxidación en torno a -150 mV que con el ciclado repetido disminuye ligeramente y su potencial se desplaza hacia valores más positivos, es decir presenta el fenómeno de desactivación ya conocido.

La curva catódica presenta una ligera onda y un escalón en torno a -210 mV, lo cual sugiere la reducción de un óxido superficial. Al aumentar el potencial final se acentúan estas características y a $E_f = 100$ mV ya aparecen dos picos en la curva anódica, el segundo a 20 mV, y un pico en la curva catódica muy marcado a -15 mV (ecs); el ciclado en estas condiciones disminuye la intensidad de los picos. El ulterior desplazamiento del potencial final a 500 mV y 250 mV origina voltamogramas similares aún cuando aparece un nuevo pico de oxidación a 765 mV y el pico catódico aumenta en intensidad y se desplaza hacia potenciales más negativos (-47 mV), todo lo cual ratifica los resultados recogidos en la Fig 7. El ciclado continuo del potencial eléctrico en estas últimas condiciones manifiesta una disminución de la oxidación de hidrógeno mediante la aparición de un solo pico en la zona de hidrógeno y una mayor irreversibilidad del proceso de oxidación ya que el pico catódico se desplaza aún a potenciales más catódicos (-76 mV) y aumenta su intensidad, todo lo cual corrobora la desactivación del electrodo, tal vez debida a reducción incompleta del óxido superficial, mediante el ciclado continuo.

La repetición de estas curvas en HClO_4 1N a partir de -280 mV (ecs) y los límites de potencial citados permite repre-

sentar la carga Q_c de reducción de H^+ entre los límites -155 y -250 mV (valores que corresponden a un punto de inflexión en la curva de descarga del hidrógeno y el potencial reversible del mismo en la disolución) frente al potencial final del barrido (Fig. 19). Como se puede observar, Q_c^H permanece aproximadamente constante cuando el electrodo se polariza hasta 175 mV., lo cual indica una actividad inalterada de la superficie electródica. A partir de este valor la carga catódica consumida en la citada zona de potenciales crece linealmente con el potencial de oxidación hasta valores de 850 mV, a partir del cual aumenta bruscamente. Estos resultados, junto con los representados en la Fig. 7, indican que en esta zona, simultáneamente con la descarga y adsorción de hidrógeno interviene de modo creciente la reducción del oxígeno adsorbido a altos potenciales. Esto altera las propiedades superficiales del electrodo y aumenta la sobretensión de descarga de hidrógeno de tal manera que en esta zona sólo tiene lugar la reducción del óxido.

5.3. Influencia de la velocidad del barrido de potenciales sobre la desorción y descarga del hidrógeno.

Esta influencia, a parte de los resultados observados en el Cap. IV, se estudió de nuevo en disoluciones de $HClO_4$ 2N mediante barridos de la zona de potenciales entre -270 y 0 mV (ecs) a velocidades que variaban de 2 a 80 mV/s. El electrodo de Ru/Pt se preparó a partir del baño usual de nitrosilo. Las curvas anódicas a velocidad lenta presentan una depresión catódica después del pico de desorción que se atribuye a reducción química del $HClO_4$. Por otro lado el ciclado repetido produce la desactivación del electrodo conocida y al aumentar la velocidad se ob-

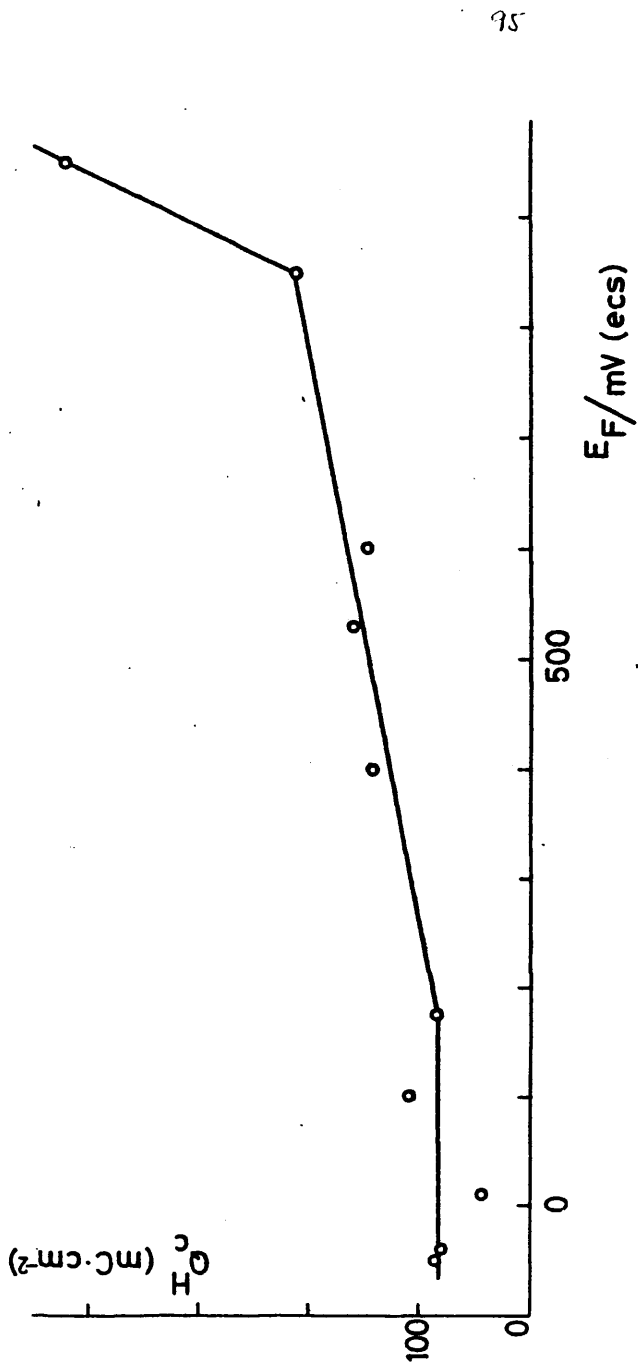


Fig. 19.- Variación de la Q_c^H de descarga de hidrógeno (catódica) entre -150 y -250 mV (ecs) frente al potencial final del barrido a 10 mV/s.

serva el crecimiento de los picos de las curvas y el desplazamiento del potencial de los mismos en el sentido del barrido, descrito en el mencionado capítulo. Se remarca de que a pesar de que el potencial final del barrido es 0 mV. (ecs), la curva catódica presenta una onda o un ancho pico, lo cual sugiere ya la reducción de oxígeno adsorbido. El cambio de sustrato del electrodo a metal Ti no presenta diferencia alguna en las curvas trazadas en disoluciones de HClO_4 1N entre los límites -230 y -80 mV y velocidades de 2 y 10 mV/s, excepto una menor sobretensión en la desorción del hidrógeno. Los efectos del ciclado continuo de potenciales y del aumento de la velocidad del barrido son idénticos a los obtenidos con los otros electrodos y sólo se observa un marcado pico de reducción a -215 mV. en los voltamogramas catódicos a 2 mV/s. En contraste con el fenómeno observado con los electrodos de Ru/Au al cambiar el sentido del barrido en el límite de potencial mas anódico se detecta una rápida inversión del sentido de la corriente, lo cual indica una mayor reversibilidad del proceso de oxidación-reducción sobre Ru/Ti y una menor absorción de H_2 .

La hipótesis del efecto inhibitor de la superficie oxidada sobre los procesos de oxidación y descarga del hidrógeno y la naturaleza lenta de estos procesos parece confirmarse con la disminución lineal de la carga eléctrica Q_a^H consumida en la desorción del hidrógeno (obtenida por integración de la curva anódica entre -300 y 70 mV.) frente a $\log v$ (Fig. 20) siendo v la velocidad de barrido. Esta disminución de Q_a^H puede muy bien explicarse por el efecto concomitante de la lentitud del proceso $\text{H}_{ad} \longrightarrow \text{H}^+ + e$, a causa del cual la cantidad de hidrógeno adsorbido ionizado es menor a mayor velocidad de variación del potencial, con la difusión del hidrógeno que puede provenir del ele-

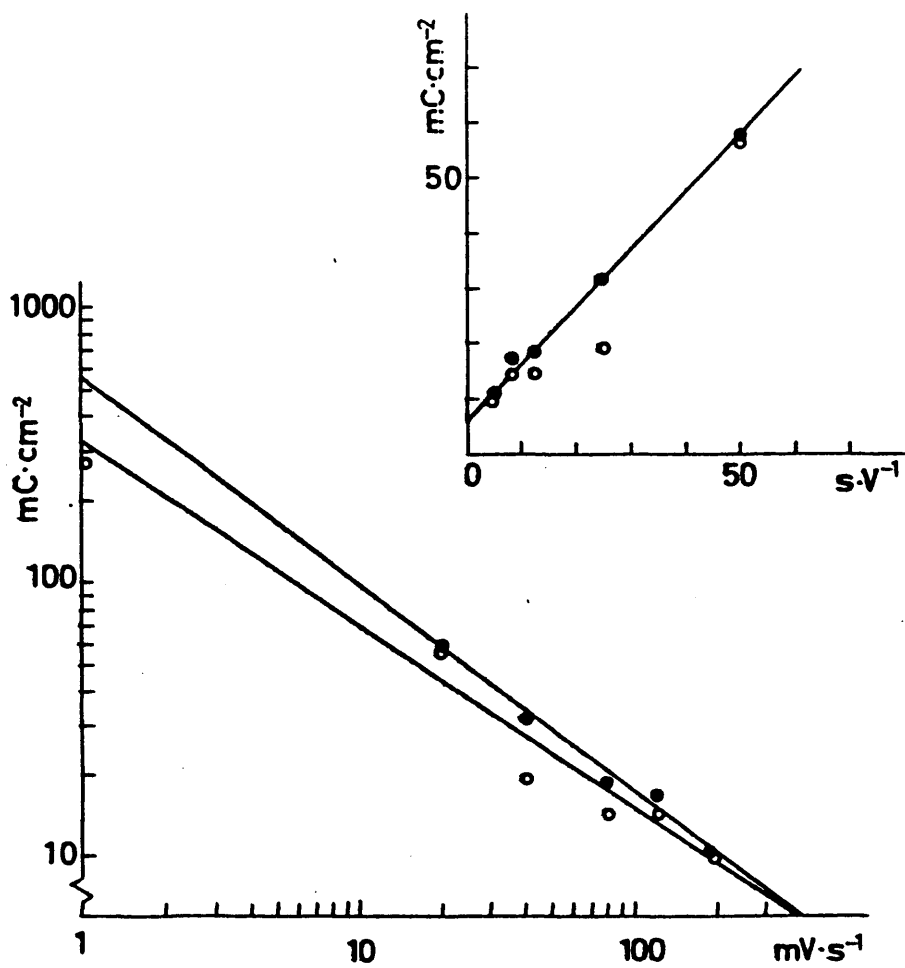


Fig. 20.-Variación de la Q^H catódica (\circ) y anódica (\bullet) consumida en el barrido del intervalo de potenciales de -300 a 70 mV (ecs) a distintas velocidades. Recuadro, idem. frente a $1/V$ (sV^{-1}).

mento absorbido en el metal o del H_2 disuelto en el electrolito. Todo lo cual concuerda con los resultados descritos en el Cap. IV y representados en las Fig. 12 y 13 y que se discutirá más abajo. Cabe señalar que a altas velocidades de barrido la carga anódica corresponderá solamente a la oxidación del hidrógeno adsorbido.

5.4. Efecto del barrido cíclico de potenciales sobre los procesos de la zona de hidrógeno.

Se ha intentado estudiar este efecto con el fin de determinar si tal tratamiento aumenta la actividad del electrodo, como se ha observado con otros metales del grupo del Pt por ejemplo el Ir, (38), o la disminuye. Con tal fin se llevaron a cabo barridos cíclicos y continuos del potencial electródico entre los valores -300 y 70 mV, zona correspondiente a la oxidación del hidrógeno, a velocidades variables entre 1 y 185 mV/s en disoluciones de $HClO_4$ 2N. En estas condiciones se registran curvas anódicas con un solo pico y catódicas que presentan una intensidad creciente con el potencial catódico.

La carga eléctrica consumida en la oxidación del hidrógeno, en la zona de potenciales citada, en función tanto del número de ciclos aplicado como de la velocidad del barrido se ilustra en la Fig. 21. Como se puede observar, la carga Q_a^H consumida decrece tanto con el número de ciclos, disminución muy notable a bajas velocidades de barrido, como con el aumento de la velocidad. El hábito de las curvas indica que la carga Q_a^H tiende a estabilizarse a gran número de ciclos o altas velocidades de barrido. Además se debe subrayar que aparece una gran irreversibilidad en el proceso de oxi-reducción ya que al invertir el senti

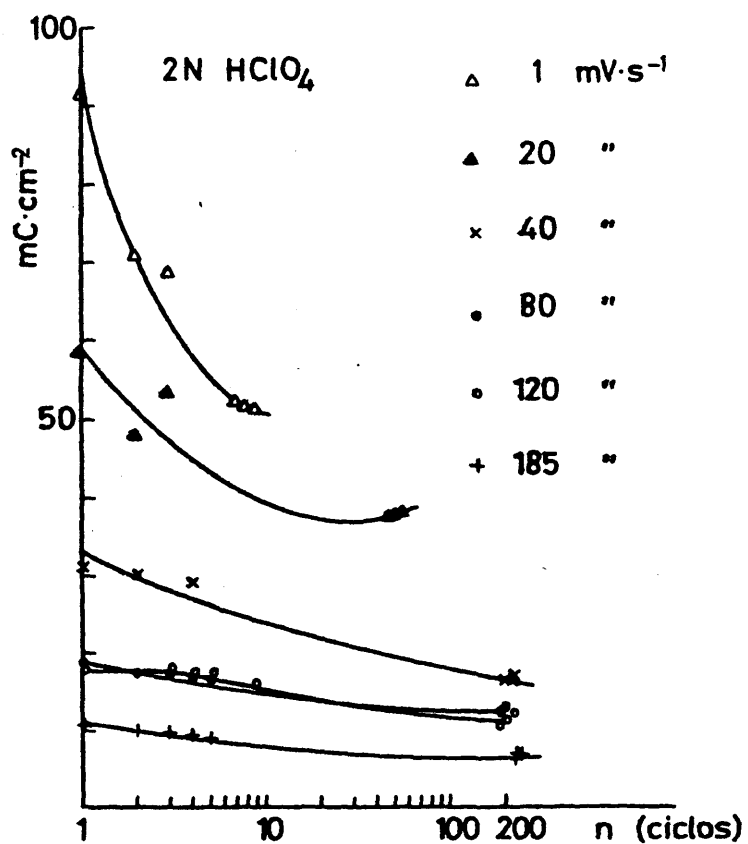


Fig. 21.- Variación de la carga de ionización de hidrógeno con el número de ciclos voltamétricos a distintas velocidades de barrido.

do del barrido a potenciales negativos persiste la corriente anódica de modo notable durante el primer tramo de la curva catódica. El comportamiento del electrodo demuestra que el ciclado continuo de esta zona de potenciales origina un aumento de la sobretensión de la descarga del hidrógeno y con ello una menor adsorción de este elemento. Esta sobretensión puede ser debida a la formación de un subóxido o hidróxido que no se reduce completamente y sobre el cual es difícil la descarga del ión H^+ . El resultado es una desactivación general del electrodo.

El aumento de la velocidad de barrido produce una notable disminución de Q_a^H especialmente a 185 mV/s lo que indica una gran lentitud en el proceso de descarga.

5.5. Cálculo del factor de rugosidad del electrodo.

Una de las principales dificultades con que se enfrenta la investigación del comportamiento electroquímico del Ru consiste en la determinación del área real de la superficie electroquímica. El conocimiento de este parámetro sería de gran ayuda para el cálculo del verdadero espesor de las capas de óxido, del grado de recubrimiento de hidrógeno, de la cantidad de oxígeno adsorbido, etc., mas como en el caso del Os (39), la falta de delimitación de la zona de hidrógeno impide la aplicación de los métodos electroquímicos usuales de determinación de áreas por adsorción de hidrógeno, a diferencia de los otros metales del grupo del Pt.

No obstante, se ha intentado utilizar algunos métodos descritos en la bibliografía y sus resultados se exponen a continuación.

Bagotzkii y colaboradores (14, 18) intentaron calcular el área real de los electrodos de Ru metálico y de rutenato de Ru (Ru/Ru) mediante integración de las curvas de barrido catódicas (aunque Woods et al (23) prefieren las anódicas para evitar el error debido al desprendimiento de hidrógeno) trazadas a altas velocidades (superiores a 100 mV/s) entre 400 y 0 mV (erh). La representación de esta carga catódica (Q_c^H por cm^2 geométrico) frente a la velocidad de barrido se puede extrapolar a $v = 0$ y la relación $\gamma = \frac{Q_c^H}{v=0} / 280 \mu\text{C cm}^{-2}$ (donde $280 \mu\text{C/cm}^2$ (18) es la carga supuesta para formar una monocapa de hidrógeno) correspondería al factor de rugosidad, que en su caso es de $\gamma \approx 400$ (14). A este resultado se puede objetar, entre otros puntos, que como se ha demostrado en (14, 16, 18), existe una absorción de hidrógeno, junto a la adsorción del mismo, que puede ser incluida en Q^H y que a 400 mV (erh) ya existe una adsorción de oxígeno y por lo tanto en Q_c se incluye una carga desconocida de reducción de este elemento (16). Por último, que la adsorción de hidrógeno sobre rutenio es un proceso notablemente más lento que sobre Pt (16, 23) y por lo tanto las velocidades de barrido empleadas son excesivamente altas produciendo una notable distorsión de las curvas.

La representación logarítmica de Q^H , anódica y catódica, correspondiente al intervalo de -300 a 70 mV (ecs), frente a v (Fig. 20), da rectas cuyas pendientes varían entre -0,70 y -0,75, un valor intermedio entre el correspondiente a un proceso de difusión ($\Delta \log Q^H / \Delta \log v = -1/2$) (14), y uno de adsorción ($\Delta \log Q^H / \Delta \log v = -1$) (40). Esto es, estos resultados coinciden con los descritos en la Fig. 12 donde la relación entre las intensidades de pico y las velocidades rinden también valores intermedios propios de un proceso controlado a la vez por difu-

sión y adsorción de hidrógeno.

En este caso se puede representar el valor Q^H en función de $1/v$ y extrapolar a velocidad de barrido infinita, $1/v \rightarrow 0$ la carga obtenida se puede admitir entonces como debida sólo a la adsorción de hidrógeno. En el recuadro de la Fig. 20 se puede observar la recta obtenida, cuya extrapolación a $v \rightarrow \infty$, da $Q^H = 5 \text{ mC/cm}^2$ lo que origina un factor de rugosidad de $\gamma = 5000/280 = 18$. Este valor es semejante al obtenido para el negro de Pt, $\gamma = 14$ (41) pero más bajo que el calculado para el Ru/Ru, $\gamma = 400 \rightarrow 1000$ (14, 17, 18). El valor de $\gamma = 400$ parece coincidir con el obtenido en nuestro caso cuando se comparan intensidades en las curvas trazadas con electrodos de hilo, chapa y depósitos de Ru o bien la Q_a^H de estos electrodos. Para la interpretación de nuestros resultados este valor de $\gamma = 18$ es excesivamente bajo.

Conway (16) y Woods (23) desecharon completamente el método descrito, y sus resultados, por las razones apuntadas anteriormente y especialmente por la imposibilidad de evitar la absorción de hidrógeno. Como alternativa, el último autor propone la medida del área real del electrodo por el método de adsorción de oxígeno (23) para lo cual supone que en el intervalo de 0,2 a 0,9 V (erh) se forma una monocapa de oxígeno adsorbido. Así, pues, la integración de la curva de reducción entre los potenciales mencionados podría revelar el área real como $Q_{ox}^c / 501 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$ (se supone que la carga real para el hidrógeno sobre Ru es $251 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$). El factor de rugosidad calculado por el autor para el hilo de Ru es $\gamma = 2,2$, valor semejante al del Pt y otros muchos metales.

Si se consideran nuestros resultados a la luz de estos

supuestos se obtienen resultados razonables pero no concluyentes, como se puede deducir del estudio detallado de la Tabla III.

En esta tabla se recogen los valores de Q consumidos durante el barrido de potenciales, tanto anódico como catódico, entre los valores de los potenciales mencionados anteriormente con fines de comparación. Además se añaden los valores obtenidos con electrodos de hilo y lámina de Ru y las áreas de los electrodos electrodepositados medidas por adsorción de Krypton por el método de BET así como el peso por unidad de superficie de depósito de Ru. Hay que añadir la salvedad de que los valores de Q fueron conseguidos a velocidades de barrido más lentas (5 y 10 mV/s) que las de Woods y col. (40 mV/s) (23).

Como se puede observar en la Tabla III los valores de Q^H , Q_{ox} y rugosidad obtenidos para el hilo de Ru son similares a los publicados en (23) y si se admite que la carga de reducción (Q_{ox})^c corresponde a una monocapa de oxígeno entonces el recubrimiento de hidrógeno a -237 mV (ecs) sería de $\theta = 0,66$, valor muy razonable como se discute en aquel trabajo. Si se utiliza una lámina de Ru, el factor de rugosidad asciende a 25 y para electrodos de negro de Ru es del orden de $\gamma = 500$, valor semejante a los propuestos por Bagotzkii (14, 17, 18).

Si en lugar de utilizar la carga de reducción de oxígeno no se emplea la de oxidación, los factores de rugosidad son mucho mayores, como se puede comprobar en la Tabla. Esto es debido a que $Q_{ox}^a > Q_{ox}^c$ para todos los electrodos excepto el de hilo de Ru, lo cual coincide con los resultados de Woods (23) para oxidaciones de potenciales positivos superiores a 0,9 V (erh). Esta diferencia de cargas se ha atribuido a disolución del electrodo, aunque esto es muy dudoso en nuestro caso, o bien a absorción de

T A B L A III

Electrodo Ru/Pt (cm ²)	v (mV/s)	Q _a ^H mC.cm ²	Q _{ox} mC.cm ²	Q _R mC.cm ²	Q _{ox} /Q ^H a	Q _R /Q ^H a	Q _R 251x2 μC/cm ²	Q _a ^H 251 μC/cm ²	Superf. Superf. real real B.E.T. Superf. (cm ²) geom.	P deposición (mgs.)
7,5	10	105 (-204→-50)	712		6,7			418		23,6
7,5	5	194,5 (-216→-50)	709,7		3,6			775		23,6
* 7,5	10	102 (-224→-50)	354	269,8	3,4	2,65	537,4	406,7	41 5,4	23,6
7,5	10	132 (-238→-50)	741,4		5,6			525,4		26,3
7,5	5	210,5 (-160→-50)	733,7		3,4			838,6		26,3
* 7,5	10	41 (-201→-50)	409	367,7	9,9	8,9	732,4	163,3	41 5,4	26,3
7,5	5	159,5 (-226→-50)	714,5		4,4			635,4		23,3
7,5	10	98,5 (-190→-50)	683,7		6,9			392,4		23,3
* 7,5	10	51,3 (-217→-50)	334,1	279,2	6,5	5,4	556,2	204,3	6,7 0,89	23,3
7,5	10	99,8 (-242→-50)	803,4		8,0			397,6		35,7
7,5	10	182,8 (-202→-50)	1003	625,6	5,4	3,4	1246,2	728		35,7
* 7,5	10	93,6 (-225→-50)	984,3		10,5			373	31 4,1	35,7
Chapa (0,47)	10	3,57 (-237→-50)	15,4	12,46	4,3	3,4	24,8	14,2		
Hilo (0,109)	10	0,56	1,54	1,68	2,75	3	3,3	2,2		

*: Voltamogramas realizados después de la medida B.E.T. del área real

oxígeno como afirma Bagotzkii (17), o más probablemente a irreversibilidad del proceso como discutiremos más adelante.

En resumen pues, el dilema consiste en admitir bien la formación de una monocapa en la región del hidrógeno o bien en la región del oxígeno como base del cálculo del factor de rugosidad. Así, si se admite la segunda opción, la carga consumida en la desorción de hidrógeno en la zona de potenciales catódicos indicados corresponde a un recubrimiento del electrodo del 65%. Si, por el contrario se acepta la primera entonces la relación Q_R/Q_a^H revelaría la adsorción de varias monocapas de oxígeno. Por último si ambas cargas correspondieran a sendas monocapas, su relación debía ser $Q_R/Q_a^H = 2$, valor menor que el experimental, como se puede comprobar en la Tabla III. Desgraciadamente, no se han obtenido en los trabajos realizados hasta ahora resultados experimentales convincentes que nos obliguen a la aceptación indiscutible de una de estas opciones, sin embargo es significativo que la relación entre ambas cargas sea del orden digital lo que indicaría que el oxígeno adsorbido en dicha región de potenciales es equivalente a varias monocapas. Como se expondrá y discutirá más adelante, los resultados obtenidos en este trabajo no parecen apoyar la hipótesis de la adsorción de una monocapa de oxígeno a 0,9 V (erh) y para ello basta recordar que las curvas de reducción presentan una variedad de picos de intensidad que delatan la existencia de distintos estados energéticos del oxígeno quimisorbido en contraste con la relativa homogeneidad energética esperada en una monocapa.

Si se calculan los factores de rugosidad a partir de las medidas BET del área real, los valores son distintos de los discutidos hasta ahora y mas bien asemejan a la relación de car

gas ya citada. En este caso y de acuerdo con la Q_R tabuladas se formarían películas de oxígeno equivalente a un espesor de unas cien monocapas.

Por último, de acuerdo con el método propuesto por Burke y col. (42) se ha intentado establecer una relación entre la carga voltamétrica de oxidación o reducción y el peso del depósito de Ru sobre Pt. En nuestro caso, efectivamente, se halla una relación lineal entre ambos parámetros pero su extrapolación a carga cero no corresponde con un depósito cero, en contraste con la recta hallada por aquellos autores por el origen de coordenadas.

Este resultado no tiene fácil interpretación a menos que se refiera a una densidad superficial de peso límite, para la que a valores de depósito inferiores, el electrodo permanece inactivo.

Como conclusión final de estos intentos se puede afirmar que aunque se obtienen algunos resultados coherentes, no existe un método garantizado que se pueda aplicar sistemáticamente en la determinación del área real de un electrodo de Rutenio. Sin embargo, como demostraremos más adelante, el método de voltametría cíclica permite el cálculo de dicha área con bastante exactitud.

5.6. Efecto de la agitación por burbujeo y de la naturaleza del gas empleado sobre la voltametría de la zona de hidrógeno.

Ante la posibilidad de que los picos registrados en la zona del hidrógeno fueron debidos a oxidación de hidrógeno disuelto en la disolución o en el metal, como fue sugerido en (16), y este proceso fue

ra controlado por la difusión del elemento, se procedió a estudiar la influencia de la agitación sobre las curvas de barrido de 10 mV/s y de la presencia de gas hidrógeno en la disolución de HClO_4 1N.

En primer lugar, se sometió al electrodo a una polarización potencioestática a -250 mV (ecs), y con frecuencia a -270 mV. (ecs), durante un tiempo variable entre 1 min. y 30, mientras se burbujeaba nitrógeno. A continuación, se desconectaba el circuito y se mantenía el burbujeo durante cinco minutos con el fin de dispersar el hidrógeno desprendido sobre el electrodo durante el pretratamiento. Transcurrido este tiempo, se suspendía el burbujeo y se trazaban los voltamogramas entre -270 y 700 mV (ecs) aunque el potencial final se varió hasta 300 y 1000 mV. Con el fin de observar la influencia del hidrógeno acumulado en la interfase durante el pretratamiento, se trazaron las curvas inmediatamente después del mismo sin la agitación durante cinco minutos a circuito abierto.

Los barridos trazados hasta 700 mV. (ecs), con agitación previa y polarización de 15 min., presentan un máximo anódico en torno a -190 mV, otro que apunta hacia -140 mV, una depresión a -80 mV y otro pequeño máximo a -25 mV. La curva catódica presenta dos picos como corresponde a la oxidación final a 700 mV. (Fig. 7). Los ciclos siguientes presentan aún más claramente todos estos picos de corriente aunque van disminuyendo ligeramente de valor. La prolongación del pretratamiento a 30 min. en estas condiciones no altera el voltamograma de la zona de hidrógeno, lo cual indica que la agitación es efectiva en la dispersión del hidrógeno no obstante la acumulación lograda durante la polarización.

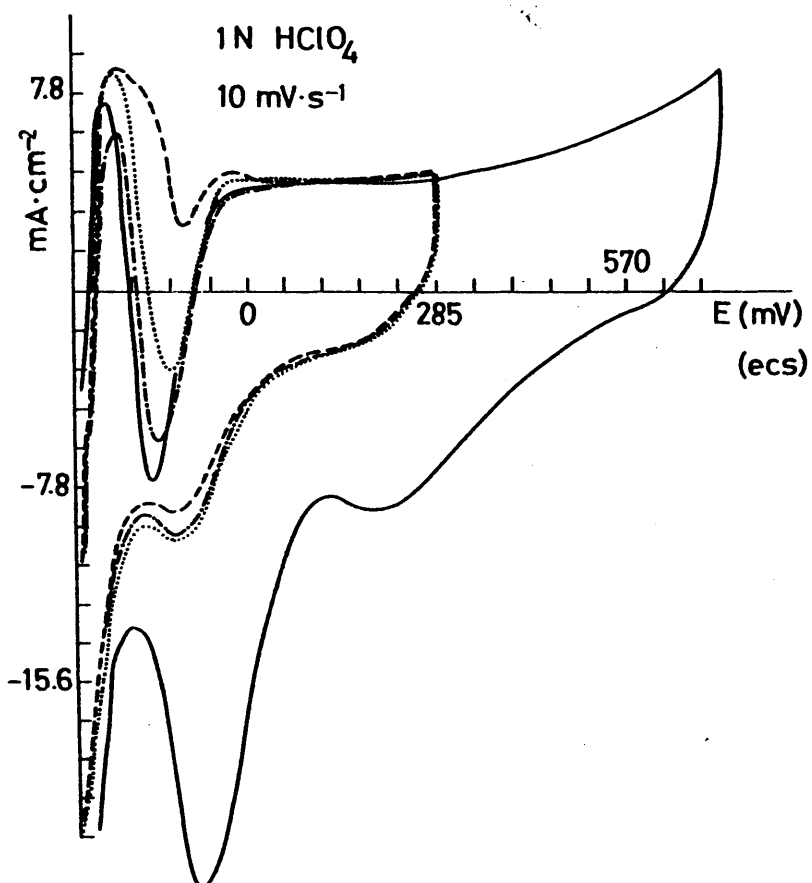


Fig. 22.- Efecto de la apitación después de diferentes tiempos de prepolarización con burbujeo de H₂ y N₂. (—) Paso de N₂ 15 min y sin apitación; (---) Paso de H₂ 30 min y sin apitación; (— · —) Barrido seguido al anterior; (···) Paso de H₂ 1 min y sin apitación.

Este efecto de la agitación es más evidente si inmediatamente después de la prepolarización, durante la cual hubo también un burbujeo constante de N_2 , se trazan las curvas de barrido, entonces se observa un primer pico anódico seguido de una inversión de la intensidad anódica (Fig. 22). Es decir, que en el barrido anódico ocurre la reducción ya mencionada, y que fue atribuida a la reducción química del $HClO_4$. Es evidente que esta reducción es producida por la acumulación del hidrógeno sobre el electrodo durante el pretratamiento y no difundido posteriormente por la agitación. Hay que subrayar que en los ciclos sucesivos las curvas son idénticas a las otras obtenidas con agitación posterior, es decir que el primer barrido produce el mismo efecto que la agitación y se reproducen las mismas curvas.

Si en lugar de nitrógeno se burbujea hidrógeno, bajo las mismas condiciones experimentales, las curvas son idénticas a las descritas, esto es, que cuando no hay agitación a circuito abierto aparece una depresión catódica en el barrido anódico (véase Fig. 22). Se deduce de aquí pues que la naturaleza del gas no influye en las curvas sino sólo la agitación, y por lo tanto que el hidrógeno que se oxida proviene del mismo electrodo y está absorbido en él ya que la saturación del electrolito con H_2 no afecta los voltamogramas.

La procedencia del hidrógeno oxidado se confirma cuando el pretratamiento no incluye prepolarización sino sólo un burbujeo de hidrógeno. prolongado hasta quince minutos, en circuito abierto. En este caso, las curvas obtenidas son similares a las registradas después de 5 minutos de agitación con H_2 o N_2 , sin embargo la carga anódica consumida entre -270 mV y el mínimo entorno a -90 mV (ecs) es ligeramente mayor cuanto más prolongado es el burbujeo con H_2 . Este resultado a su vez demuestra que el

hidrógeno ionizado proviene en su mayor parte del desprendido a -270 mV al iniciar el barrido, ya que aquí no ha habido prepolarización catódica, y en menor cuantía, del H_2 absorbido del burbujeo como indica el aumento del área anódica con el tiempo del burbujeo de H_2 . Las curvas sucesivas no se diferencian en absoluto de las obtenidas en las anteriores condiciones experimentales.

Si se repiten estos barridos desde -270 a 300 mV, a velocidad de 10 mV/s, con H_2 y N_2 sin agitación previa el trazado de la curva y prepolarización a -270 mV durante un período de 1 a 30 min, se observa de nuevo que en el primer trazado aparece la depresión catódica con independencia de la naturaleza del gas de burbujeo. Sin embargo, parece que la depresión (aproximadamente en torno a -130 mV.) es más profunda (intensidad catódica mayor) cuanto mayor es el tiempo de prepolarización. Los barridos sucesivos no se distinguen entre sí lo cual indica que son independientes del tiempo de prepolarización y del gas burbujeado. Todo lo cual demuestra una vez más que la depresión catódica es producida por una reacción en la que interviene el hidrógeno acumulado sobre el electrodo y una especie química del electrolito. Además el hidrógeno oxidado procede en su mayor parte, del hidrógeno desprendido y no del H_2 disuelto en el electrolito. Por otro lado, es bien sabido que el H_2 gaseoso es difícilmente absorbido por los metales nobles y sus depósitos (43).

5.7. Discusión de los resultados sobre la zona de hidrógeno.

Los resultados obtenidos en este estudio parcial de la zona de hidrógeno sobre Ru confirman algunos de los resultados descritos en la bibliografía y añaden nueva información acerca

del comportamiento de este sistema, todo lo cual nos permite profundizar en el conocimiento de dicho comportamiento, ratificar algunas de las ideas expuestas en la interpretación de los fenómenos y desechar algunas de las hipótesis propuestas. Todo ello sin olvidar que no existe un estudio sistemático de este tema ni una interpretación unánime de los hechos conocidos.

Así pues, recordaremos que Conway y col. (16) señalaron que los electrodos de Ru electrodepositados poseen una mayor capacidad de resolución de los procesos electródicos, bien a causa de las diferentes propiedades catalíticas del electrodepósito bien a causa de una mayor área y porosidad de la superficie electródica. Esto se traduce en la aparición de dos picos de intensidad en la zona del hidrógeno de los voltamogramas anódicos. Los autores afirman que en esta zona ocurre una superposición de los procesos de oxidación de H_2 , hidrógeno absorbido y adsorbido, siendo el pico más catódico debido predominantemente al primer proceso y el más anódico a los otros dos, sin que la variación de temperatura ni la agitación ayuden a una mayor resolución de los mismos. De este modo, si se inicia el barrido a potenciales más catódicos que aproximadamente el reversible de hidrógeno en la disolución o se mantiene este potencial inicial un cierto tiempo aumenta el primer pico de oxidación. Nuestros resultados y los de otros autores (20, 21, 23, 41) confirman parcialmente estas observaciones pero debemos precisar que la resolución de las curvas también se consigue cuando la superficie de un electrodo metálico de Ru ha sido atacada química (23) o electroquímica-mente (Fig. 5), lo cual sugiere que la capacidad de resolución del electrodo es un fenómeno de superficie, y además que aquel depende de la velocidad de barrido (por ejemplo, en nuestro caso sólo aparecen dos picos a velocidades de 5 a 150 mV/s, Fig. 11, BIBLIOTECA



veáse también en (21). Bajo las condiciones experimentales descritas en este trabajo, los dos picos aparecen cuando el potencial inicial del barrido es más catódico que -250 mV (ecs) en HClO_4 2N y -150 mV en HClO_4 1N (Fig. 8) valores que son comparables con los observados en (16, 20, 21, 23).

Ahora bien, la atribución del primer pico anódico a oxidación de H_2 adherido al electrodo parece concordar con los efectos obtenidos por agitación (Fig. 22) aunque no se puede descartar la oxidación de hidrógeno absorbido en el metal. Dicha absorción sólo es notable cuando el hidrógeno es producido por descarga catódica ya que la absorción a partir de hidrógeno gaseoso es muy pequeña debido a que este proceso debe ser precedido por la adsorción y disociación de la molécula de H_2 (43).

De este modo, se puede explicar la capacidad de resolución de los electrodepósitos y superficies corroídas de Ru por su rugosidad y porosidad, las cuales ayudan a la absorción y aumentan la importancia de los procesos de difusión. Los potenciales más catódicos aceleran la descarga y aumentan la concentración de H absorbido, mientras que todo fenómeno que aumente la sobretensión de descarga disminuye dicha concentración, tales como el ciclado continuo del potencial electródico o la formación a altos potenciales de óxidos difícilmente reducibles. Todo lo cual repercute en el valor de la intensidad de este primer pico de oxidación. De modo semejante, el desplazamiento del potencial inicial del barrido hacia valores más catódicos aumenta la descarga y concentración de H absorbido y con ello, según la ecuación de Nernst, el desplazamiento en el mismo sentido del potencial reversible y del máximo de oxidación. A potenciales muy catódicos se produce el desprendimiento gaseoso de H_2 y con ello una pérdida de presión del hidrógeno con lo cual el potencial

del máximo retorna a valores próximos al reversible de hidrógeno en la disolución (aproximadamente -250 mV (ecs)).

La irreversibilidad del proceso de oxirreducción hallada al invertir el sentido del barrido de potenciales, que ya es perceptible en esta zona a partir de 0 mV (ecs), y el efecto pasivante del ciclado continuo de potenciales, incluso entre valores próximos al reversible de hidrógeno, sugiere que a estos potenciales ya ocurre una adsorción de oxígeno que desactiva el electrodo. Este oxígeno no es fácilmente reducido e inhibe la desorción de hidrógeno, como demuestran los barridos con potencial inicial más positivo que -250 mV (ecs), efecto que se acentúa con el ciclado. Esta interpretación se confirma con las curvas catódicas, en las cuales a potenciales finales de -30 mV (ecs) ya se percibe una onda o escalón de reducción cuyo grado de definición depende de las condiciones experimentales (velocidad de barrido, pretratamiento, sustrato electródico, acidez de la disolución, etc.). Estos resultados coinciden con los de Conway (16) cuyos barridos a 20 mV/s en disoluciones de H_2SO_4 1N demuestran que a partir de potenciales finales superiores a -30 mV (ecs), las curvas catódicas presentan un máximo que se atribuye a reducción de oxígeno adsorbido o de un subóxido y no a adsorción de hidrógeno como se propone en (14, 17, 18).

Por otro lado, conviene también señalar que la irreversibilidad observada en el semiciclo catódico del barrido en el que la intensidad permanece anódica en un amplio intervalo de potenciales, hecho más notable cuanto más catódico es el potencial inicial del ciclo, se debe a una sobresaturación del electrodo con hidrógeno que impone la oxidación del H en esta zona de potenciales e indica un proceso controlado por difusión. Es

te efecto ha sido observado en la oxidación de H_2 sobre metales nobles en medio ácido (1), donde el semiciclo catódico del barrido en lugar de intensidades catódicas reproduce de nuevo la curva de oxidación pero en sentido inverso. En nuestro caso esto último, no se consigue mas que en parte debido a la adsorción simultánea de oxígeno.

La representación de la intensidad y potencial de este primer pico anódico del barrido en función de $\log. v$ (Fig. 12 y 13) produce líneas rectas cuyas pendientes son aproximadamente de 0,7 para las intensidades y de 30 mV/década en los potenciales. Estos valores, de acuerdo con la teoría de barridos triangulares de potenciales (33 - 35), se aproximan a los característicos de un proceso electródico irreversible regido por difusión, proceso que parece ser el determinante en el caso de oxidación de H_2 sobre metales nobles (1).

Sin embargo, aunque los potenciales de prepolarización e iniciales del barrido son más negativos que el reversible de hidrógeno en la disolución y se produce desprendimiento de H_2 , cuya oxidación según Bagtzkii (17) se debe tener en cuenta, la agitación del electrolito durante cinco minutos a circuito abierto antes del trazado de la curva permite suponer que la cantidad de H_2 junto al electrodo y su posterior oxidación es mínima. De este modo se explicaría la escasa influencia del tiempo de prepolarización y de la naturaleza del gas que se burbujea sobre las curvas de oxidación. En el caso de que no se utilice agitación previa la reacción química del hidrógeno descargado parece evitar su acumulación sobre el electrodo ya en forma de H_2 o absorbido, lo cual explicaría la pequeña Q_a^H registrada en estas curvas, o bien que la corriente de reducción de dicha reacción predomina sobre el proceso de oxidación.

Si se admite que el pico de corriente anódica es debido a un proceso irreversible de oxidación de hidrógeno controlado por difusión, entonces según Delahay (33) las ecuaciones que rigen el proceso a 25° C son

$$i_p = 3,01 \cdot 10^5 n ((1-\alpha)n_a)^{1/2} D^{1/2} cv^{1/2} \quad (V, 23)$$

$$E_p = E_i + \frac{RT}{2(1-\alpha)n_a F} \ln v + K \quad (V, 24)$$

donde i_p y E_p son la intensidad y el potencial del máximo en A/cm^2 y V , n_a es el número de electrones intercambiados en el paso determinante de la velocidad del proceso, n = número de electrones intercambiados en el proceso electroquímico y $\alpha = 0,5$ es el coeficiente de transferencia, D es el coeficiente de difusión de la especie oxidada en cm^2/s , c = concentración en mol/cm^3 y v = velocidad de barrido en V/s ; E_i es el potencial inicial del barrido y K una constante que depende de varios parámetros cinéticos R , T y F poseen el usual significado termodinámico.

La representación logarítmica de $i_p = f(v)$ da una pendiente $\frac{\log i_p}{\log v} = 1/2$ menor que la obtenida experimentalmente 0,7 (Fig. 12), lo cual indicaría que a causa de las bajas velocidades de barrido el proceso de difusión es perturbado por la convección o bien que el proceso no es mayoritariamente difusivo sino que es una reacción de dos etapas con una especie intermedia absorbida, como es discutido por Breiter en (1), y una de ellas predominante en función de las condiciones experimentales.

La relación $E_p - \log v$ de la ecuación (V,24) a 25° C da una pendiente de $60/n_a$ mV que se corresponde con la obtenida en este trabajo (Fig. 13), lo cual confirma la presencia de un proceso irreversible controlado por difusión. Ahora bien, como desconocemos el valor de D y c , podemos calcular de la ecuación

(V,23) el producto $c\sqrt{D}$ a partir de los datos experimentales. Este dato sólo será indicativo ya que en nuestro caso no se cumple la relación lineal $i_p = kv^{1/2}$. Así de la Fig. 12, por extrapolación a $v = 1$ V/s, $i_p = 0,4$ A/cm² y si se supone que el proceso está limitado a difusión de H_{ab} absorbido en el metal $n = n_a = 1$, entonces $c\sqrt{D} = \frac{0,4}{3,01 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{0,5}} = 188 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2} y ΔE_p

/ $\Delta \log v = 60$ mV. Si el factor de rugosidad $\gamma = 500$ como se demuestra más adelante entonces $c\sqrt{D} = 0,37 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2}. Si la difusión corresponde a H₂ en el electrolito entonces $n = n_a = 2$. y $c\sqrt{D} = 66 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2} y $\Delta E_p / \Delta \log v = 30$ mV e introduciendo $\gamma = 500$; $c\sqrt{D} = 0,13 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2} valores aproximados a los obtenidos por Bagotzkii (17), el cual para el hidrógeno absorbido en el metal a potenciales de -270 mV (ecs) deduce por extrapolación: $c\sqrt{D} = 0,8 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2}.

En el caso de hidrógeno disuelto en el electrolito, se calcula a presión de una atmósfera: $c\sqrt{D} = 0,42 \cdot 10^{-8}$ mol cm⁻² s^{-1/2}, a partir de los datos publicados por Rùetchi (44) para la solubilidad y coeficiente de difusión del H₂ en H₂SO₄ 1N a presión de una atmósfera $c = 0,67 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³ y $D = 4 \cdot 10^{-5}$ cm²/s.

Ahora bien, la comparación de estos valores revela que las diferencias no son significativas ya que si tenemos en cuenta que los valores de Bagotzkii (17) se refieren a un electrodo de hilo de Ru metálico en tanto que las de este trabajo se obtuvieron con negro de Ru de área mucho mayor.

Los resultados discutidos indican pues que el primer pico de oxidación anódica en la zona de hidrógeno corresponde predominantemente a la densidad límite de corriente de difusión producido en parte por hidrógeno absorbido en el metal y en par

te por H_2 disuelto en el electrolito junto al electrodo, unido a una pequeña contribución de la desorción de H_{ad} . Esta última parte se manifiesta claramente al aumentar la velocidad de barrido a $v > 10$ mV/s con lo cual se produce un desplazamiento del potencial de 110 mV/década (Fig. 13) aunque la intensidad de la corriente aún corresponde a un fenómeno de transporte a la superficie electródica (Fig. 12).

El proceso de difusión como determinante de la oxidación del hidrógeno es confirmado en la Fig. 20 donde la representación logarítmica de la carga anódica consumida en la zona del hidrógeno entre -300 y 70 mV (ecs), Q_a^H y la catódica entre el potencial del mínimo en que se inicia la descarga del hidrógeno Q_c^H , en función de la velocidad de barrido v da líneas rectas con una pendiente de aproximadamente -0,75, valor superior a -1/2 previsto por la teoría para un proceso regido por difusión (45). Esta desviación es semejante a la observada para las ecuaciones (V,23) y confirma la conclusión de que el proceso no está controlado solamente por difusión, aún más cuando en la integración de Q_a^H se ha realizado entre límites de potenciales que incluyen una oxidación de hidrógeno determinado por otra etapa cinética como discutiremos más adelante.

La influencia de la temperatura confirma igualmente la naturaleza difusiva de la intensidad ya que según las ecuaciones de Delahay (33) tanto para un proceso reversible como irreversible a velocidad de barrido constante y concentración constante: $i_p = kT^{-1/2}$ (V,25) lo cual implica la disminución de la corriente de pico al aumentar la temperatura. Sin embargo, se debe recordar que la concentración del hidrógeno absorbido y próximo al electrodo debe disminuir ya que si como afirma Conway (16), la

velocidad de descarga del H^+ aumenta con la temperatura y se acumula H_2 junto al electrodo, también es verdad que el incremento de temperatura acelera la desorción y difusión y desprendimiento del H_2 en el electrolito. En cuanto al desplazamiento del potencial en sentido catódico al aumentar la temperatura, este efecto sugiere una despolarización del proceso.

Estos resultados son similares a los obtenidos para la absorción de hidrógeno en oro según se informa en el trabajo de Costa y Chao (46).

VI. ESTUDIO DE LA FORMACION DE OXIDOS

6.1. Posible formación de un óxido a bajos potenciales anódicos.

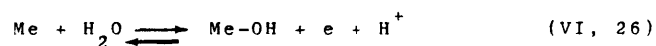
Como hemos expuesto anteriormente y visto en las Fig. 5-7, en la zona de adsorción de hidrógeno y carga de la doble capa aparece un pico de oxidación en torno a -50 mV (ecs) en la curva de barrido de potenciales anódicos. Este pico corresponde al observado por Woods y col (23) y otros autores (16, 41) aunque en este último caso su aparición ocurre a potenciales algo más catódicos. Sin embargo, como demostraremos más adelante, la posición del potencial de este máximo varía según las condiciones experimentales y el estado de actividad de la superficie electroquímica.

En general, la interpretación dada en la bibliografía (14, 16, 23, 41) a estos procesos ha consistido en atribuir este pico a la oxidación de hidrógeno adsorbido y más específicamente por Conway et al. (16) a hidrógeno adsorbido y H_2 , si el potencial inicial del barrido es muy catódico, y sólo a desorción de hidrógeno ad- y absorbido si dicho potencial es bastante anódico (por ejemplo ≈ -170 mV (ecs). No obstante, dado el alto potencial anódico en que aparece este pico en ciertas condiciones experimentales y el fenómeno de superposición de oxidación de hidrógeno y descarga de oxígeno que se observa en la zona de la doble capa en este metal hacen sospechar que este pico bien podría estar asociado con una primera oxidación del metal o formación de un tipo de hidróxido superficial. En favor de esta hipótesis pueden aducirse algunos indicios experimentales, por ejemplo, la demostración por Conway y col. (16) de que a -30 mV (ecs) ya se forma una capa de óxido reducible.

Por todo ello, en este trabajo se ha intentado averi-

guar, por el método de curvas de barrido de potenciales, la verdadera naturaleza de los procesos asociados a este pico de oxidación. En primer lugar, la variación de segundo pico de la zona de hidrógeno, que empieza a ser claramente discernible en las curvas trazadas a 5 mV/s, es directamente proporcional a la velocidad de barrido, como puede observarse en la Fig. 12, la representación logarítmica de i vs v da una pendiente unidad. La variación del potencial de este máximo con $\log v$, como se ilustra en la Fig. 13, es despreciable al aumentar la velocidad de barrido de 5 a 10 mV/s, pero al aumentar gradualmente dicha velocidad el potencial se desplaza de una manera no lineal hacia valores más positivos. Esto indica un proceso de oxidación muy lento y muy irreversible ya que los desplazamientos de potencial son notables a $v = 150$ mV/s, velocidad muy baja para la determinación de hidrógeno adsorbido, si tenemos en cuenta que los valores empleados para el Pt, Ir, Rh son del orden de voltios por segundo (vease (19, 47)).

Si se aplica la teoría de barrido de potenciales sobre la oxidación o formación de una monocapa adsorbida, (34), las relaciones halladas corresponderían al caso de una reacción muy irreversible (aproximación de Tafel) en que el proceso inverso es prácticamente despreciable. Dichas relaciones toman la forma analítica, en el caso de la reacción electródica:



$$i_p = (1 - \theta) \frac{\beta Q_0 F}{RT} v \quad (\text{VI}, 27) \text{ y}$$

$$v_p = \frac{RT}{\beta^F} \ln \frac{Q_0 \beta^F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\beta^F} \ln v \quad (\text{VI}, 28)$$

donde Q_0 es la cantidad de electricidad necesaria para formar una monocapa adsorbida de OH, θ es la fracción de superficie recubierta, v = velocidad de barrido en V/s, i_p = densidad de corriente del pico en A/cm², β = coeficiente de transferencia de la descarga de oxígeno; R, T, F poseen el significado termodinámico usual y k_1 = constante cinética específica del proceso directo de oxidación.

En el caso de la reacción $H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e$ y las ecuaciones anteriores son igualmente válidas si se sustituye $(1 - \theta)$ por θ , Q_0 significa la carga de una monocapa de H_{ad} y k_1 es la constante de ionización del hidrógeno.

Si se admite que $\beta = 1/2$ y que el proceso está determinado por las reacciones citadas en las que sólo se intercambia un electrón, entonces $\frac{\Delta V_p}{\Delta \log v} = \frac{RT}{\beta F \cdot 2,3} = 120$ mV. Valor de la pendiente que se puede apreciar aproximadamente en el intervalo de velocidades de 10 a 40 mV/s en la Fig. 13. La mayor pendiente al aumentar la velocidad de barrido significa que rápidamente se alcanzan procesos de oxidación que generan altos potenciales positivos.

De acuerdo con la teoría expuesta en (34) se puede deducir una ecuación equivalente a la de Tafel para la oxidación de una monocapa adsorbida, en el caso de un proceso muy irreversible. Para ello se parte de la ecuación

$$i_f = k_1 \theta e^{\beta VF/RT} \quad (VI, 29)$$

donde los símbolos tienen el mismo significado anterior, y teniendo en cuenta que

$i_f = -Q_0 \frac{d\theta}{dt}$ y $V = V_i + vt$, donde $V_i =$ potencial inicial de barrido, se puede integrar la ecuación anterior en función del tiempo, resultando:

$$-\ln \theta = \frac{k_1}{Q_0} \frac{RT}{\beta VF} \exp \frac{\beta V_i F}{RT} \exp \frac{\beta vtF}{RT} + B \quad (VI,30)$$

la constante B se puede estimar si a $t = 0$, $\theta = \theta_i$, o sea recubrimiento inicial, de aquí:

$$\ln \theta_i / \theta = \frac{k_1}{Q_0} \frac{RT}{\beta Fv} e^{\beta V_i F / RT} (e^{\beta vtF / RT} - 1)$$

Si a partir de esta expresión sustituimos el valor de θ y $t = \frac{V - V_i}{v}$ en la ecuación (VI, 29) obtenemos una expresión que relaciona i_f y V semejante a la de Tafel, a la cual se aproxima a altos valores de v o potenciales próximos a V_i , esto es, cuando el segundo término se hace despreciable

$$\ln i_f = \ln k_1 \theta_i - \frac{k_1 RT}{Q_0 \beta Fv} e^{\beta V_i F / RT} (e^{\beta (V - V_i) F / RT} - 1) + \beta FV / RT \quad (VI, 31)$$

Esta ecuación, en el máximo, asume los valores de i_p y V_p , y si se sustituye este último por (VI,28) se convierte en

$$\ln i_p = \ln \left(\frac{\theta_i Q_0 \beta Fv / RT}{RT} \right) + \left(\frac{k_1 RT}{Q_0 \beta Fv} e^{\beta V_i F / RT} - 1 \right) \quad (VI,32)$$

expresión que relaciona de manera sencilla i_p y v si se admite

que $k_1/Q_0 \frac{RT}{\beta F v} \exp(\beta V_i F/RT) \ll 1$. Esta condición se cumple en nuestro caso, ya que si extrapolamos en la Fig. 13 a $v = 1$ V/s, de (VI, 28) $V_p = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{Q_0 \beta F}{k_1 R T}$ y $V_p = 480$ mV respecto al electrodo reversible de hidrógeno en la disolución. Entonces a 25°C, $RT/\beta F = 51,4$ mV, con lo cual $V_p \beta F/2,3 RT = \log Q_0/k_1 0,0514$ y $\frac{k_1}{Q_0} 0,0514 = 10^{-480\text{mV}/120\text{mV}}$ de donde $k_1/Q_0 = 10^{-4}/0,0514 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

De este modo, como los barridos se han iniciado a -250 mV (ecs) = 0mV (erh), el término

$\frac{k_1}{Q_0} \frac{RT}{\beta F v} e^{\beta V_i F/RT} = 2 \cdot 10^{-3} \frac{51,4 \text{ mV}}{v} = 0,1/v$, donde v se expresa en mV/s. Esto significa que a $v > 10$ mV/s, el término anterior es despreciable frente a la unidad y por lo tanto en (VI, 32)

$$\ln i_p = \ln(\theta_i Q_0 \beta F v/RT) - 1 = \ln(\theta_i Q_0 \beta F v/eRT)$$

$$i_p = \theta_i Q_0 \beta F v/eRT \quad (\text{VI, 33}) \text{ la cual si se iguala}$$

a la ecuación (VI, 27), $i_p = \theta_p \beta Q_0 F v/RT$ resulta $\theta_p = \theta_i/e = 0,37 \theta_i$, es decir que la intensidad máxima se alcanza cuando queda el 37 % del recubrimiento inicial. Por otro lado la ecuación (VI, 33) indica que la intensidad del máximo es proporcional al recubrimiento inicial.

Si a partir de la Fig. 12 se calcula la pendiente $\Delta i_p / \Delta v = \theta_p Q_0 \beta F/RT$ se obtiene que $\Delta i_p / \Delta v = 1 \text{ F/cm}^2$ y ya que a 25°C, $RT/\beta F = 51,4$ mV, entonces $\theta_p Q_0 = 51,4 \text{ mC/cm}^2$. Como $\theta_p = 0,37 \theta_i$

$$Q_o = 51,4/0,37 \theta_i \text{ mC/cm}^2 = 139/\theta_i \text{ mC/cm}^2.$$

Como hemos indicado anteriormente, las curvas se iniciaban a -250 y -300 mV (ecs), potenciales a los cuales se puede suponer que $\theta_i = 1$ y por lo tanto la carga mínima de una monocapa en nuestro caso será

$$Q_o = 139 \text{ mC/cm}^2$$

y el factor de rugosidad, admitiendo para un cm^2 de área real $0,28 \text{ mC/cm}^2$ (17),

$$\gamma = \frac{139 \text{ mC/cm}^2}{0,28 \text{ mC/cm}^2} = 500 \text{ valor coincidente con el su-}$$

puesto por Bagotzkii (13, 14, 17).

Si como supone Woods et al (23), el recubrimiento a -250 mV (ecs) fuera aproximadamente 0,7 o sea $\theta_i = 0,7$, entonces

$$\theta_p = 0,259$$

$$Q_o = 51,4/0,26 \text{ y}$$

$$\gamma = \frac{51,4}{0,26 \cdot 0,28} = 700$$

El valor de k_1 , es decir la intensidad de intercambio a $V = 0$ (referido al electrodo reversible de hidrógeno), se puede deducir de la relación calculada anteriormente

$$k_1/Q_o = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

si conocemos el valor de la carga de una monocapa Q_o . En nuestro caso, $Q_o = 139 \text{ mC/cm}^2/\theta_i$ y no conocemos con certidumbre cual es el valor de θ_i , si suponemos que este varía entre $\theta_i = 1$ y $\theta_i = 0,7$ entonces k_1 oscila entre $k_1 = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 139/\theta_i = 0,28 \rightarrow 0,40 \text{ mA/cm}^2$.

Estos valores son idénticos a los obtenidos por Bagot-

zkii (17) por extrapolación de la ecuación de Tafel a potencial cero en disoluciones de H_2SO_4 para hilo de Ru y de acuerdo con los publicados por el mismo autor en trabajos anteriores (13).

Estos resultados apoyan la interpretación de que el segundo pico de la zona de hidrógeno corresponde a la oxidación de hidrógeno adsorbido. Ahora bien, existen resultados experimentales que sugieren que la corriente anódica en esta zona corresponde también a oxidación de hidrógeno adsorbido y una simultánea adsorción de oxígeno. Así, cuando se aplica una prepolarización durante un largo período a potenciales iniciales más catódicos que -250 mV (ecs) se observa un desplazamiento general de los potenciales de los picos de formación de los óxidos en sentido positivo e igualmente hay un aumento de las intensidades en la zona de la doble capa, todo lo cual delata la existencia de hidrógeno adsorbido durante todo el proceso de oxidación. Hay que advertir que este proceso sólo es notable con prepolarizaciones más largas de una hora y potenciales iniciales de -300 mV (ecs). Esta insensibilidad de las intensidades y potenciales de pico al pretratamiento excepto en casos extremos se debe atribuir al período de cinco minutos de agitación que transcurre desde el pretratamiento al inicio del trazado de la curva, durante el cual se va oxidando el electrodo y el hidrógeno almacenado eliminando gran parte del mismo, lo cual origina que su efecto sólo sea notado a pretratamientos extremos. Por otro lado si no se agita, la acumulación de hidrógeno produce la reducción del anión electrolítico que enmascara los procesos de oxidación de la región del hidrógeno y que es percibido incluso a $v = 10$ mV/s, aunque cuando este fenómeno se manifiesta muy notoriamente es a velocidades de barrido más lentas.

Las curvas cuyo potencial inicial es de -230 mV (ecs) (20 mV (erh)) presentan los mismos picos ya descritos pero sus potenciales son más positivos tales que su secuencia es -40 , 150 y 800 mV (ecs). Un fenómeno semejante ocurre cuando los electrodos son muy grandes, por ejemplo, $7,5$ cm² de área visible. Esto podría sugerir que la escasez de hidrógeno inicial y su oxidación no enmascaran en este caso los diversos pasos de oxidación del metal, en tanto que cuando hay gran cantidad de H_{ad} y H_{ab} su continua oxidación a lo largo del proceso nivela las intensidades anódicas o bien que la presencia de hidrógeno forma hidróxidos que favorecen la oxidación a potenciales menos positivos. Sin embargo, se observa que las intensidades del primer pico siempre son iguales o menores que las del segundo pico, que en el barrido sucesivo casi desaparece el primer pico mientras que el segundo mantiene un valor constante aunque el pico sea más agudo, todo lo cual indica la desaparición de procesos de difusión. Igualmente, las Q_a^H , obtenidas por integración de esta zona aumentan con el tiempo de prepolarización, y el segundo pico es más ancho aún cuando las intensidades sean iguales cuando se compara con una curva sin pretratamiento. Esto indica que las velocidades de oxidación son las mismas pero no la cantidad oxidada.

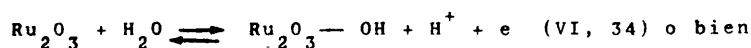
Esto último se confirma con los barridos trazados entre -200 y 200 mV (ecs) en disoluciones $HClO_4$ $2N$ donde las variaciones de i_p^H , i_p^{ox} y el de reducción con la velocidad de barrido presentan una pendiente de $0,75$, 1 y 1 respectivamente, aunque la variación de potenciales del pico de los dos últimos es errática a $v < 20$ mV/s. Los cálculos de k_1 y el factor de rugosidad ratifican los valores anteriores. Idénticos resultados se obtienen con electrodos de Ru/Au.

6.2. Formación de óxidos a altos potenciales anódicos.

Como ya se describió anteriormente y se ilustró en las Fig. 7, 10 y 11, los voltamogramas anódicos presentan un pico de intensidades en torno a 700 mV. Sin embargo a velocidades lentas de 1 y 2 mV/s y electrodos grandes se observa la aparición de dos máximos en torno a 600 y 800 mV (ecs) (Fig. 23) que indicaría la formación lenta en dos etapas del óxido pasivante RuO_2 . Efectivamente si comparamos estos potenciales obtenidos en HClO_4 1N con los potenciales normales calculados por Pourbaiz (7):

$E_o(\text{Ru}/\text{Ru}_2\text{O}_3) = 0,738 \text{ V}$ y $E_o(\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2) = 0,937 \text{ V}$, aquellos son ligeramente superiores a los normales y bien podrían corresponder a la formación irreversible de estos dos óxidos.

Al aumentar la velocidad de barrido estos dos picos no se diferencian y se funden en uno, cuyo potencial se desplaza con el $\log v$ y la intensidad aumenta con dicha velocidad según se representa en las Fig 13 y 12 respectivamente. La relación $\Delta \log i_p / \Delta \log v = 0,9$ en tanto que $\Delta E_p / \Delta \log v = 140$ mV/década en el intervalo de velocidades de 10 a 150 mV/s; a velocidades < 10 mV/s el potencial máximo de oxidación permanece constante, es decir está controlado por un proceso bastante reversible. Estos resultados indican que el proceso de oxidación es un proceso lento que está determinado por la adsorción irreversible de oxígeno con el intercambio de un electrón, que bien podría ser:



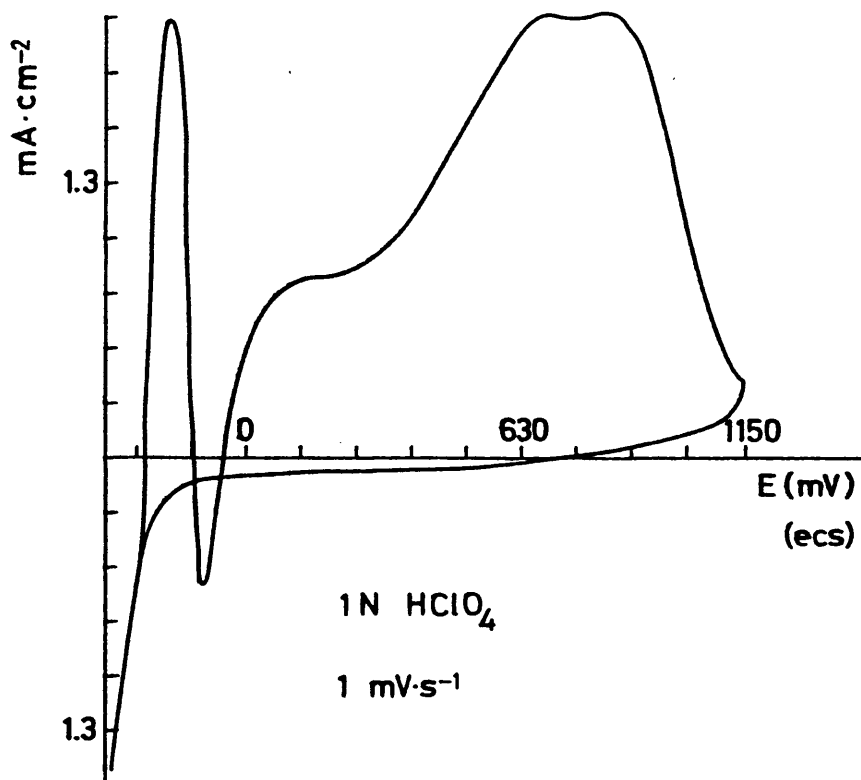
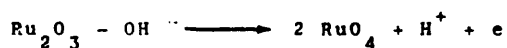


Fig. 23.- Aparición de dos máximos a altos potenciales anódicos cuando la velocidad de barrido de potenciales es 1-2 mV/s.



En estas condiciones son válidas las ecuaciones dadas por Gileadi y col (34) y representadas por (VI, 27), (VI, 28) y (VI, 32) teniendo en cuenta que aquí no hay recubrimiento inicial y se parte de $\theta = 0$.

Por extrapolación a $v = 1 \text{ V/s}$ en la Fig. 13 $V_p = 950 \text{ mV (ecs)} = 1200 \text{ mV (erh)}$, entonces en la ecuación (VI, 28):

$$1200 \text{ mV} = 120 \text{ mV} \log Q_o/k_1 \quad 0,0514 \text{ de donde}$$

$$k_1/Q_o = 2.10^{-9} \text{ s}^{-1}, \text{ es decir que la expresión}$$

$$(k_1/Q_o \cdot RT/\beta F \cdot e^{V_i \beta F/RT}/v - 1) = (10^{-10}/v \cdot e^{V_i \beta F/RT} - 1) = -1$$

ya que los barridos se iniciaron a $V_i = 0 \text{ mV (erh)}$.

Por lo tanto la ecuación (VI, 32) se convierte en

$i_p = Q_o \beta F v / eRT$, siendo e la base de los logaritmos neperianos, y de aquí:

$$1 - \theta_p = 1/e; \quad \theta_p = 0,63. \text{ De esta ecuación, se deduce:}$$

$Q_o = \Delta i_p / \Delta v \cdot RT/F \quad 0,185$ y ya que $\Delta i_p / \Delta v = 1 \text{ F/cm}^2$, $Q_o = 139 \text{ mC/cm}^2$ y el factor de rugosidad $139/0,28 \text{ mC/cm}^2 = 500$, todo lo cual coincide muy satisfactoriamente con los valores deducidos en el apartado 6.1.

El valor de $k_1 = Q_o \cdot 2.10^{-9} \text{ s}^{-1} = 0,28.10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ es el de la intensidad de intercambio.

Por otro lado, de la variación de la Q_{ox} , (carga consumida por cm^2 durante la curva de oxidación y calculada por integración del voltamograma entre 175 mV (ecs) y el potencial final) con el potencial del barrido (Fig. 24) se puede calcular el número o fracción de monocapas de oxígeno que se van formando al

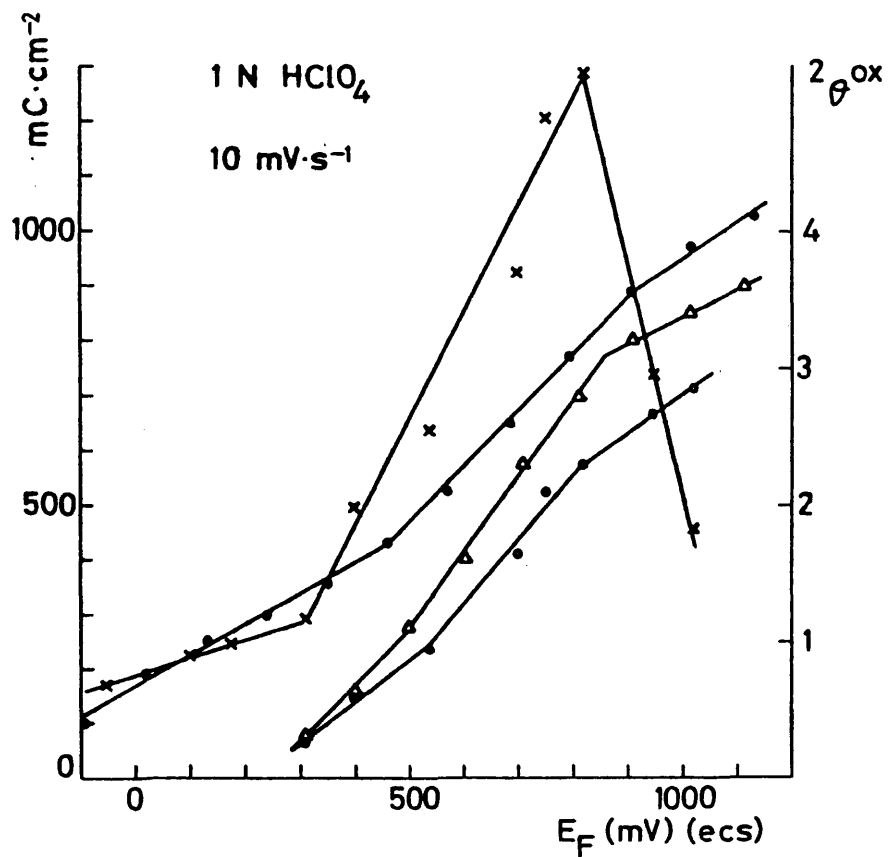


Fig. 24.- Variación de la carga total de oxidación y reducción, (●) Q_{ox}^{tot} y (x) Q_{R}^{tot} del ciclo voltamétrico del Ru, con el potencial final del barrido. (○) Idem de la carga correspondiente a la del óxido. (Δ) Recubrimiento del óxido frente al potencial final del barrido.

aumentar el potencial anódico, siendo la carga de una monocapa de oxígeno $139 \times 2 = 278 \text{ mC/cm}^2$; en la mencionada figura se observa que en torno a 550 mV (ecs) se ha adsorbido una monocapa de oxígeno.

De acuerdo con la Fig. 24 se observan tres etapas de crecimiento de la superficie oxidada con el potencial y la formación de tres tipos distintos de compuestos oxigenados. Estas tres etapas se reflejan igualmente en la carga de reducción total en función del potencial de oxidación. La relación de las pendientes en el caso de la oxidación del metal indica que la carga consumida en el intervalo de 450 - 900 mV (ecs) es el doble que en la etapa previa, y como se puede comprobar aquel intervalo corresponde completamente al gran pico de oxidación.

La variación del número de monocapas de oxígeno con el potencial revela que se adsorben un máximo de 4 monocapas de oxígeno antes de la formación de RuO_4 y descarga de oxígeno. A 650 mV (ecs) = 900 mV (erh), se alcanza el pico de oxidación que corresponde al $E_o(\text{Ru}_2\text{O}_3/\text{RuO}_2) = 0,937 \text{ V (7)}$, y se han formado dos monocapas de oxígeno que corresponden a RuO_2 .

El ciclado continuo del electrodo produce un ligero aumento de la intensidad del pico de oxidación al cabo de 15 ciclos entre -250 y 770 mV (ecs) y una disminución de la capa de oxidación. Ahora bien, estas diferencias producidas por el ciclado dependen de la velocidad del barrido, de modo que en el intervalo de velocidades de 2 a 80 mV/s, el aumento de intensidad decrece a medida que aumenta v tal que a 80 mV/s no se observa diferencia, en tanto que la diferencia de Q_{ox} aumenta con v , siendo aquella imperceptible a 2 mV/s. Estos resultados revelan una creciente irreversibilidad de la oxidación, aunque 15

ciclos es un número excesivamente bajo para influir sobre el proceso de oxidación.

6.3. Reducción de la capa de oxidación formada anódicamente.

Como ya se ha descrito anteriormente y se representó en las Fig. 6 y Fig. 7, las curvas de reducción del voltamograma cíclico del Ru/Pt presentan distinta forma según el potencial anódico alcanzado en el barrido. Así, a partir de 150 mV como potencial final, la curva de reducción muestra un amplio máximo que se va achatando a medida que aumentamos el potencial final en sentido positivo. A partir de 400 mV, las curvas de reducción presentan dos máximos, siendo más agudo y alto el más catódico, ambos se desplazan en sentido catódico a medida que aumenta el potencial anódico final. Se observa que el pico de intensidades de la zona más anódica crece y se desplaza en sentido catódico más rápidamente que el pico más catódico, lo que origina la superposición en un solo pico. Cuando el límite anódico alcanza 1.020 mV el pico más catódico se desvanece bajo la descarga de hidrógeno.

Estos resultados indican que la capa de oxidación formada está constituida por dos tipos de adsorción de oxígeno cuya proporción entre sí y estabilidad depende del potencial anódico alcanzado. A potenciales menores de 400 mV (ecs) sólo hay un tipo de oxígeno adsorbido y a potenciales altos se forma una capa de óxido (RuO_2) muy estable y difícil de reducir.

Esto último se refleja en la variación de la carga total consumida en la reducción, Q_c , en función del potencial

final, Fig. 24. en esta figura se muestra que hasta potenciales cerca de 400 mV la oxidación es similar a la reducción. A potenciales límites más anódicos la carga de reducción crece de modo lineal hasta los 800 mV, siendo $Q_c > Q_{ox}$ totales, lo cual significa que en la primera se incluye la descarga de hidrógeno que se desprende. A $E_f > 800$ mV. la Q_c decrece debido a la pasivación del metal y a la sobretensión de la descarga de hidrógeno.

Si a la velocidad de barrido de potenciales constante (en este caso $v = 10$ mV/s) se representan las intensidades de los máximos de reducción en función de la carga total de oxidación Q^{ox} ; es decir de la capa de oxidación formada, Fig. 25, se constata que las intensidades de reducción crecen linealmente con la cantidad de óxido formada, siendo más lento el aumento en el pico más catódico, es decir el que corresponde al oxígeno más irreversiblemente adsorbido (i_p^R). Esto significaría que la proporción de oxígeno más débilmente ligado aumenta a medida que aumenta la capa de oxígeno formada pero no hay que olvidar que ambos tipos de oxígeno aumentan su energía de adsorción pues su reducción se realiza a potenciales cada vez más catódicos, y llegan a unificarse.

Por otro lado se puede representar los potenciales de estos picos de reducción en función del $\log Q^{ox}$ (logaritmo de la cantidad de óxido formado, esto es, de la carga de oxidación obtenida por integración de la curva de oxidación entre 175 mV y el potencial final). Esta representación viene justificada por la teoría cinética desarrollada por Tarasevich y Radiushkina (40) para explicar la adsorción y desorción de oxígeno sobre Pt mediante los resultados obtenidos por el método de barrido de potenciales. Estos autores suponen que la oxidación electroquímica del metal transcurre en dos etapas cuyas reacciones se

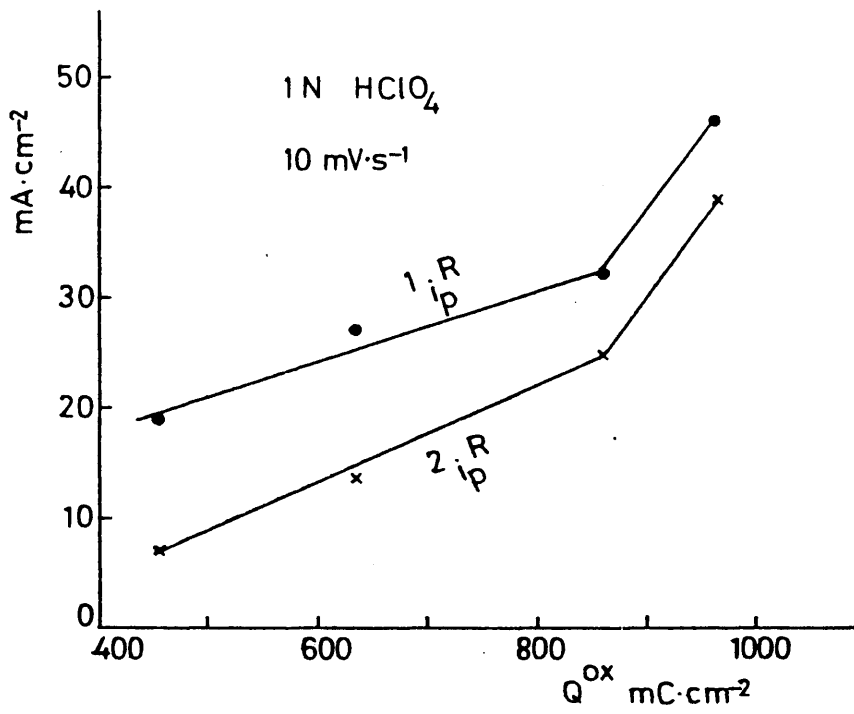
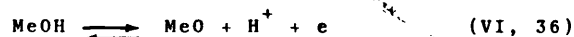
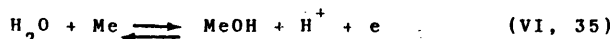


Fig. 25.- Variación de las intensidades de los picos de reducción con la carga total de oxidación del electrodo.

rían:



y según estas reacciones sean reversibles o irreversibles se deducen las correspondientes ecuaciones, en las cuales se admite además que la adsorción del oxígeno se regiría por la isoterma de Temkin.

De este modo cuando la reacción (VI, 36) es irreversible en sentido catódico, los autores derivan las ecuaciones siguientes para las intensidades y potenciales de los picos:

$$i_p^R = Q_{\text{ox}}^V v F \beta / h R T \quad (\text{VI}, 37)$$

$$E_p^R = - RT / \beta F \cdot \ln v - RT / \beta F \ln Q_{\text{ox}}^V + B \quad (\text{VI}, 38)$$

donde Q_{ox}^V es la carga correspondiente al oxígeno adsorbido hasta un potencial V , h es la constante de repulsión de Temkin y los símbolos restantes son ya conocidos.

Ahora bien, la representación de $E_p^R - \log Q_{\text{ox}}^V$ con nuestros resultados Fig. 26, sólo en el caso del pico más catódico da una recta con pendiente $\Delta E_p^R / \Delta \log Q_{\text{ox}}^V = 110 \text{ mV}$ próxima a la teórica de la ecuación (VI, 38). En el caso del pico de reducción más anódico, el desplazamiento del potencial E_p^{R2} por década logarítmica es muy notable para grandes espesores (a partir de E_f superiores a 700 mV) y para espesores menores la desviación es muy pequeña, no rectilínea, pero semejante a la obtenida por Tarasevich para el Pt (40).

Por otro lado, la variación de i_p^R y E_p^R con la velocidad de barrido no corresponde a estas ecuaciones, ya que como se demuestra en las Fig. 14 y 15, las pendientes $\Delta \log i /$

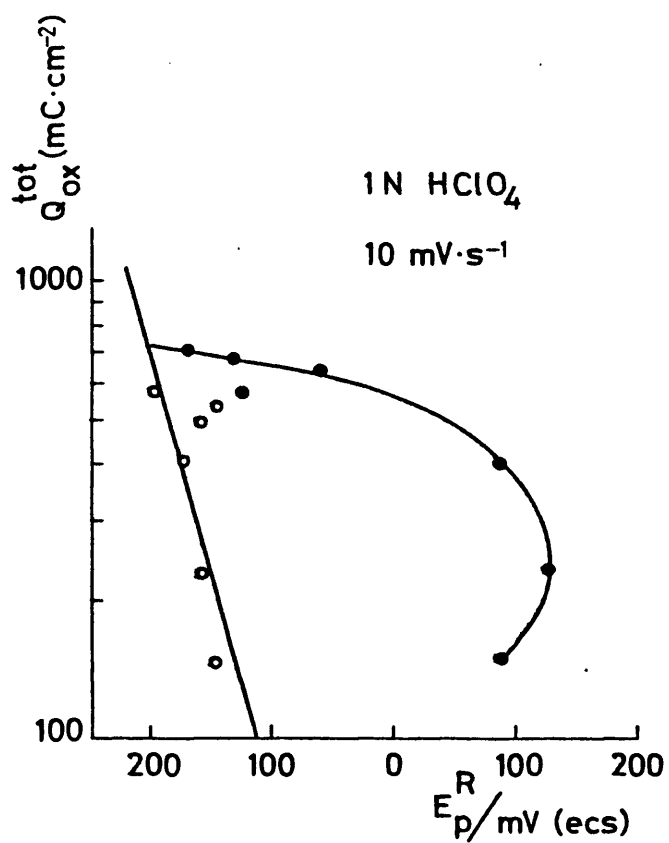


Fig. 26.- Variación de los potenciales de los picos de reducción E_p^R con $\log q_{ox}^{tot}$. (o) Pico de reducción más catódico; (●) Pico de reducción más anódico.

/ $\Delta \log v = 1/2$ para ambos picos y $\Delta E_p^R / \Delta \log v = -30$ mV/década, para el pico anódico y -120 mV/década para el más catódico en el intervalo de 2 a 40 mV/s.

Estos resultados se obtuvieron variando la velocidad de barrido entre los límites constantes de potencial -250 y 770 mV (ecs), ya que a este potencial anódico final los dos máximos de reducción aparecen muy definidos.

Estos resultados, según las ecuaciones de Delahay a 25° C (V, 23) y (V, 24), indican que la reducción de la capa de óxido superficial tiene lugar a través de una reacción, cuya primera etapa, representada por el pico más anódico, vendría de terminada por un proceso irreversible de difusión. Según la ecuación (V, 24), la pendiente de -30 mV/década corresponde a $n_a = 1$, lo cual indica una descarga de dos electrones en el paso determinante.

En el pico más catódico, el proceso de reducción, determinado también por difusión, la variación del potencial del pico a 120 mV/década correspondería a la descarga de $1/2$ e, es decir que el proceso es más complicado.

No obstante, la relación experimental $i_p/v^{1/2} = 0,165 \frac{A/cm^2}{v^{1/2} s^{-1/2}}$, da a partir de la ecuación (V, 23) y $n = 2$ y $\alpha n_a = 1$ un valor de $\sqrt{D} c = 2,75 \cdot 10^{-7}$, el cual debe ser dividido por el factor de rugosidad $\gamma = 500$; entonces

$$\sqrt{D} c = \frac{2,75}{500} \cdot 10^{-7} = 0,55 \cdot 10^{-9} \text{ M. cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$$

Según el trabajo de Bagotzkii y col (17) el producto $c \sqrt{D}$ correspondiente al oxígeno absorbido es directamente proporcional al potencial, de modo que en nuestro caso a 770 mV

(ecs) = 1020 mV (erh), que es el potencial máximo alcanzado, $c\sqrt{D} = 0,6 \cdot 10^{-8}$ gr. at./cm²s^{1/2} y para tiempos de desorción y absorción similares, la cantidad de oxígeno desorbida puede ser el 60% de la absorbida, lo cual daría para el oxígeno desorbido el valor de $c\sqrt{D} = 0,36 \cdot 10^{-8}$ gr. at./cm²s^{1/2}, cantidad diez veces mayor que la obtenida en este trabajo. Esta diferencia se podría explicar por la mayor estabilidad de las fases oxidadas formadas en este trabajo ya que aquellos autores utilizaron velocidades de barrido muy altas. En el citado trabajo se discute que con tiempos de absorción mayores de 3 segundos la difusión del oxígeno se altera, ya que se da tiempo a la formación de óxidos. Efectivamente, en nuestro caso en el intervalo de 175 - 770 mV (zona de formación del óxido) los barridos de 10 a 80 mV/s invierten de 60 a 7 seg.

En el caso del pico de reducción más catódico, la teoría de la difusión exige para la pendiente 120 mV que $n_a = 1/2$ y $n = 1$, con lo cual $c\sqrt{D} = 0,2 \cdot 10^{-8}$ atm. gr./cm²s^{1/2} que sumado al del otro pico aún es menor que la cantidad predicha por Bagotzkii.

El proceso de difusión como paso determinante de la reducción de la capa oxidada de Ru/Pt parece confirmarse con la variación de la carga total de reducción con la velocidad de barrido. La representación $\log Q_c^{tot}$ frente a $\log v$ da una pendiente de $\approx -0,4$; aunque sólo en el intervalo de velocidades de 10 a 100 mV/s aparece una relación lineal entre Q_c^{tot} y $v^{-1/2}$, de acuerdo con las ecuaciones de Ostergoung y Anson (45).

140

VII. CRECIMIENTO POTENCIOSTATICO DE LOS OXIDOS

7.1. Curvas de reducción de los óxidos superficiales formadas a potencial constante.

Un mayor conocimiento de la constitución de la capa de óxido y de la cinética de su formación y reducción se puede conseguir mediante el estudio del crecimiento de dicha capa con el tiempo a potenciales constantes. Con este fin se trazaron con electrodos de Ru/Pt los voltamogramas, a una velocidad y desde un potencial inicial constantes, hasta un valor determinado de potencial, bajo el cual se mantenía el electrodo durante un período de tiempo conocido. A continuación se trazaba la curva de reducción. La carga catódica consumida en la reducción se puede considerar equivalente a la capa de óxido formada y por lo tanto se puede medir el crecimiento de la misma con el tiempo, en condiciones potencioestáticas.

Como es sabido, este crecimiento ha sido muy estudiado en el caso de los metales nobles Pt, Pd, Rh o Ir y en ellos, en general, se manifiesta un aumento de la histéresis de formación y reducción con el tiempo, que en las medidas potenciodinámicas se traduce en un desplazamiento del potencial del pico de reducción y en las galvanostáticas por un aumento de la sobretensión de descarga. Estos fenómenos pueden tener causas cinéticas, por ejemplo, que las velocidades de formación y reducción sean distintas, o el caso de un proceso lento de difusión. También pueden tener causas estructurales, así los átomos adsorbidos pueden reagruparse con el tiempo de polarización de tal forma que se produzcan intercambios entre ellos y los átomos metálicos llegando a formar una base bi- o tridimensional más estable o irreversible. En el caso del oxígeno, esta formación de compuestos oxigenados puede ser independiente de la velocidad del proceso elec

tróquímico.

En el caso del Ru, los resultados indican que la forma de las curvas catódicas varían según el tiempo y el potencial de detención del barrido. Así en la zona del hidrógeno, en el intervalo de potenciales de -250 a 175 mV, con el fin de averiguar la naturaleza del pico anódico que aparece en torno a -40 mV, se realizaron polarizaciones a potenciales constantes previos al máximo, en el mismo y a potenciales superiores hasta 175 mV; en la Fig 27 se recogen dichas curvas para polarizaciones a -40 mV. En todos los casos se observó, como demuestra la Figura que presentamos como ejemplo, que la carga de reducción consumida durante el trazado de la curva catódica disminuye con el tiempo. Este hecho se interpreta como debido a la descarga del ión H^+ acumulado junto a la superficie durante el barrido anódico y que se refleja en las curvas catódicas por altas intensidades iniciales debidas a la concentración de H^+ . A medida que transcurre el tiempo de polarización potencioestática a -40 mV, se oxida todo el hidrógeno adsorbido en el electrodo y se dispersa el H^+ por difusión con disminución de su concentración superficial, lo que origina que las curvas de reducción a tiempos largos sean semejantes a las de adsorción y desprendimiento de hidrógeno.

Cuando el potencial de detención del barrido es superior a 175 mV, las curvas de reducción aumentan sus intensidades con el tiempo de retención, y en consecuencia aumenta la carga total catódica, así como varía la forma del voltamograma. De este modo, con polarizaciones a 400 mV (ecs), Fig. 28, las curvas catódicas presentan una onda de reducción y un pequeño escalón a potenciales muy catódicos; con el tiempo, este esca-

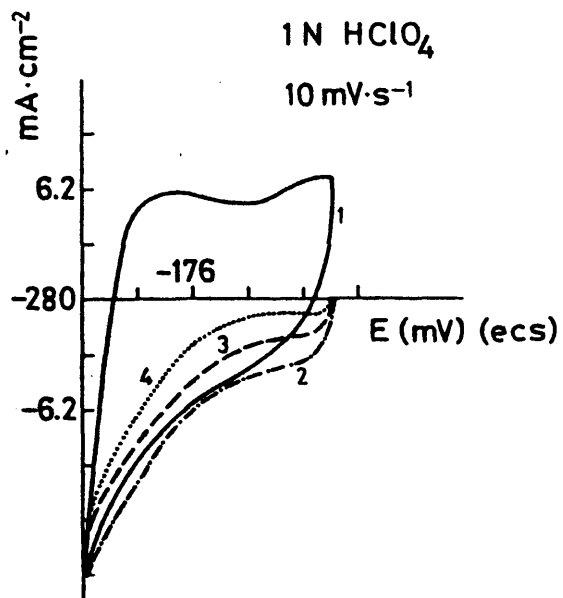


Fig. 27.- Variación de las curvas de reducción de la superficie electródica polarizada a -40 mV durante períodos de tiempo desde 0 seg a 3 h 30 min.

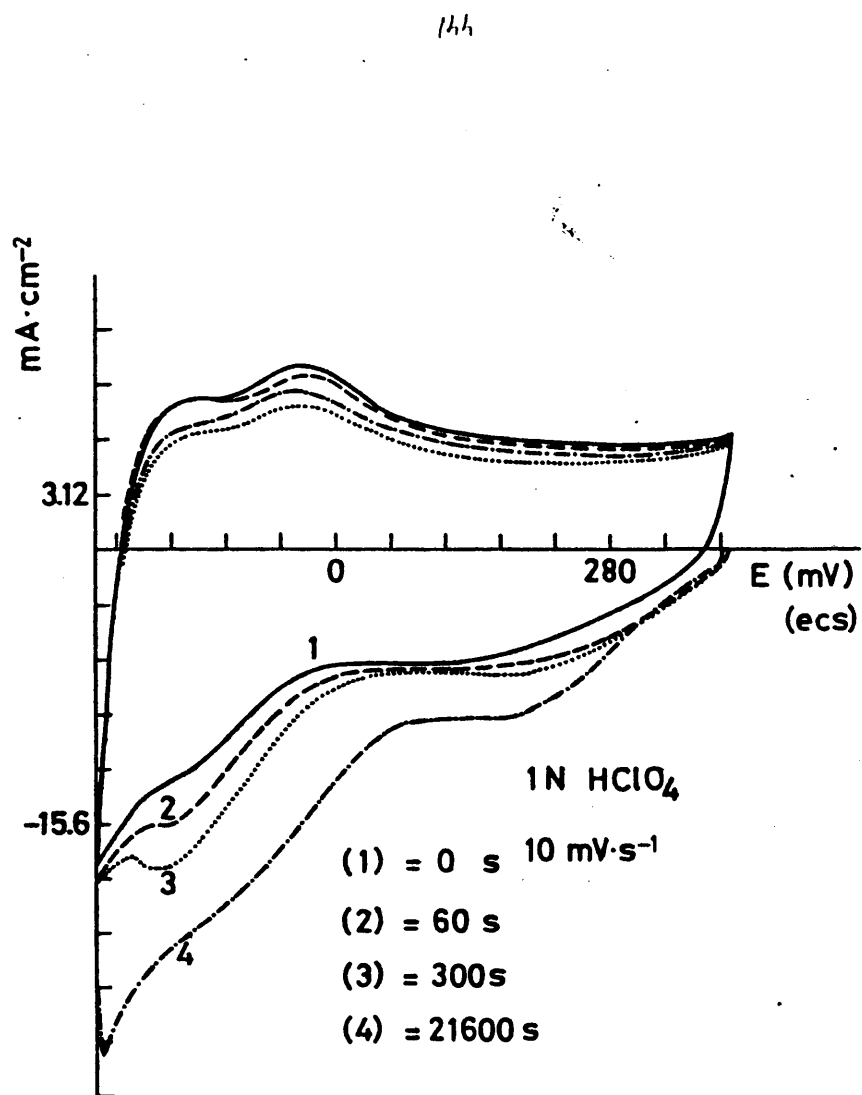


Fig. 28.- Variación de las curvas de reducción de la superficie electródica polarizada a 400 mV durante períodos de tiempo desde 0 seg a 6 horas.

lón se convierte en pico y su potencial se desplaza a valores muy catódicos mientras que su formación se inicia a potenciales más positivos.

A polarizaciones muy prolongadas, el pico ya no se percibe y sólo aparece un crecimiento lineal de la corriente. Sin embargo si el potencial inicial del barrido es de -300 mV, lo cual significa una mayor abundancia de hidrógeno sobre el electrodo, se perfila mejor el pico más catódico y no desaparece con largas polarizaciones.

Al aumentar el potencial anódico de detención, por ejemplo a 530 mV, ya la onda de reducción se perfila como ancho máximo y el escalón como pico que, con el tiempo, se desplazan en sentido catódico y pronto el pico más catódico se confunde con la descarga de hidrógeno. A $E_f = 600$ mV, Fig. 29, estas características se acentúan pero el pico más catódico crece, apenas se desplaza y sólo la primera onda aumenta y se solapa con el citado pico.

A $E_f = 750$ mV, Fig. 30, se observa que a los 30 seg. de polarización ya aparecen dos picos donde el más anódico, que a potenciales más bajos era onda, crece rápidamente con el tiempo y se desplaza hacia valores más catódicos hasta superponerse al más catódico y continuar el desplazamiento. Al mismo tiempo se señala que la sobretensión de descarga del hidrógeno también aumenta. Es de notar que si los barridos se inician a potenciales más catódicos o se prepolariza largo tiempo previamente a potenciales muy catódicos, se retrasa este fenómeno, es decir que la presencia de hidrógeno hace los fenómenos de reducción más reversibles y se retrasa el desplazamiento catódico aunque al final se obtienen los mismos resultados. Este fenómeno es com

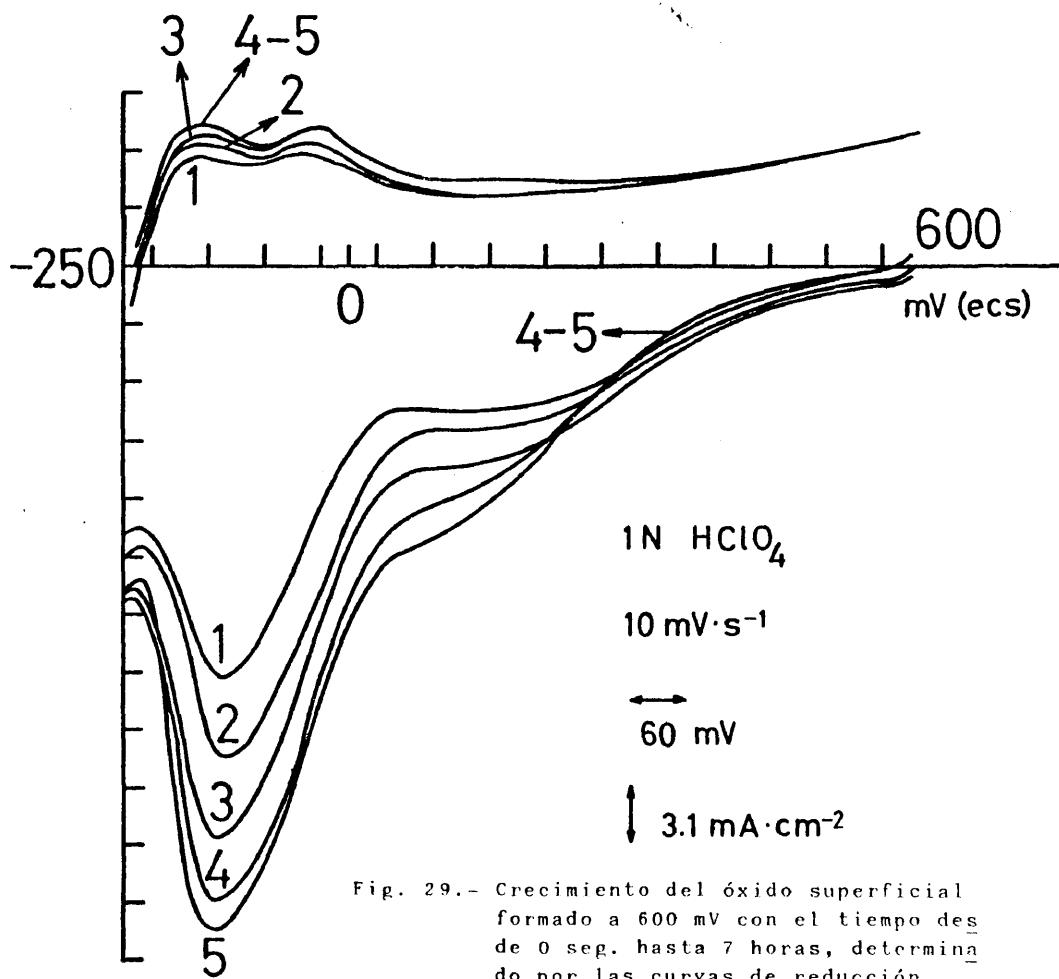


Fig. 29.- Crecimiento del óxido superficial formado a 600 mV con el tiempo des de 0 seg. hasta 7 horas, determina do por las curvas de reducci3n.

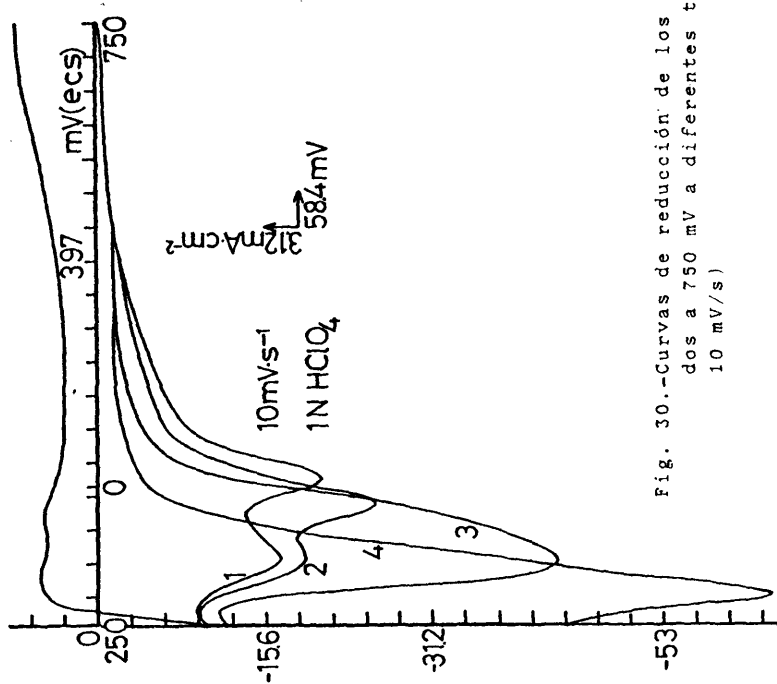


Fig. 30.-Curvas de reducción de los óxidos superficiales formados a 750 mV a diferentes tiempos de polarización ($v = 10 \text{ mV/s}$)

parable al de la temperatura.

Con objeto de comparar el efecto de la estructura y constitución del material electrodico sobre estos fenómenos de oxidación se ha estudiado este crecimiento de los óxidos sobre hilo de Ru. Los resultados obtenidos son semejantes a los producidos con Ru/Pt, así polarizando a 525 mV, sobre hilo de Ru se observa el mismo crecimiento descrito pero menos acentuado, es decir más lentamente, la primera onda aparece a potenciales más anódicos y el pico más catódico se forma con períodos más largos de polarización.

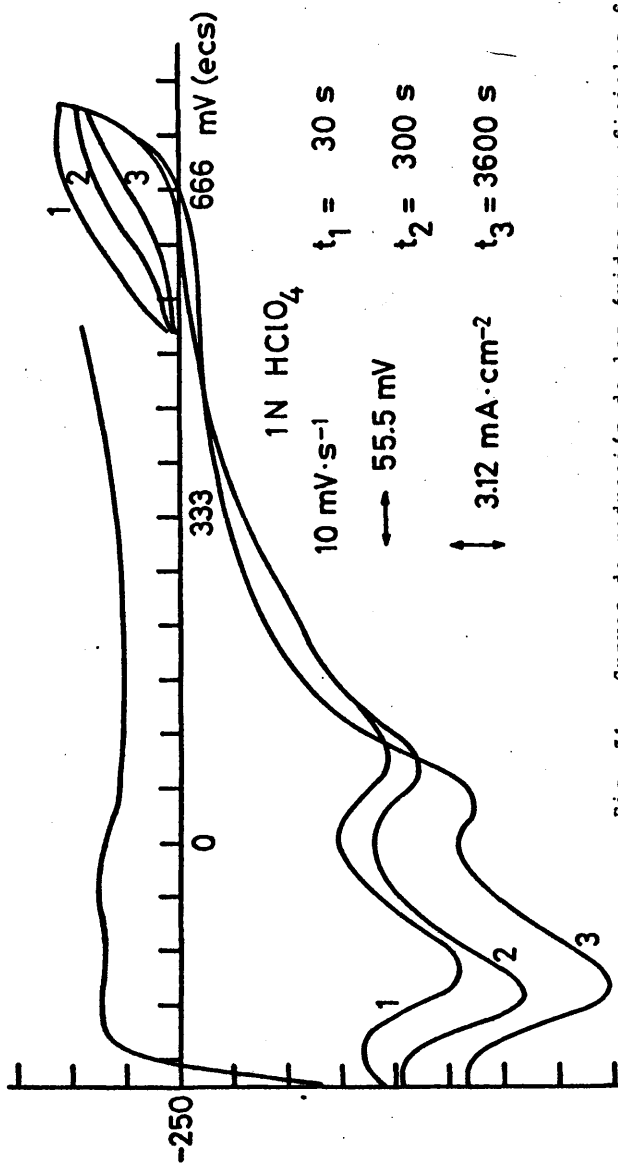
Si se comparan estos resultados con los representados en las Fig. 6 y 7, se observa que la reducción de los compuestos superficiales oxigenados formados a altos potenciales presenta las mismas etapas que los formados a tiempos largos de polarización. Se distinguen dos tipos de oxígeno con distinta energía de enlace: un tipo de oxígeno menos fuerte ligado al metal cuya reducción tiene lugar en un amplio intervalo de potenciales más anódicos y otra especie de oxígeno, más fuertemente ligado cuya reducción es más irreversible. Se puede interpretar que existe una abundante adsorción inicial de oxígeno que con el tiempo o bajo la acción de un fuerte campo eléctrico se reorganiza para formar un compuesto oxidado muy estable. Se remarca la mayor influencia del campo eléctrico en esta reorganización en que la cantidad inicial de oxígeno reversiblemente reducible es mayor, Fig. 30, mientras que a altos potenciales (Fig. 7) o después de tiempos cortos sometidos a estos campos (Fig. 30) esta relación se invierte. De estos resultados se deduce que el producto final parece ser RuO_2 .

Con el fin de comprobar si el estado de las primeras

capas de oxígeno adsorbido influye sobre la historia posterior de la oxidación de la superficie y de su reducción, se trazaron las curvas de barrido con detención a potenciales intermedios. Así se ha detenido el barrido anódico a -40 mV., potencial del segundo máximo de la zona de hidrógeno, durante períodos de tiempo que se extienden hasta 7 h. y después se reanudó el barrido hasta 750 mV. Las curvas de reducción correspondientes presentan la misma forma que las de $E_f = 750$ mV (Fig. 7) con un ligero hombro en torno a 250 mV y la curva anódica exhibe después de la reanudación del barrido un ligero máximo en torno a 130 mV. La relación de las cargas del barrido catódico al anódico (Q_{ox} medido entre -40 y 750 mV) indica que inicialmente hay una ligera disminución de dicha relación con el tiempo hasta 150 seg. pero luego se mantiene constante. Este resultado indica que el pico a -40 mV evidentemente corresponde a desorción de hidrógeno y que esta deshidrogenación inicial no inhibe la formación de un compuesto más estable o irreversible, es decir, la capa inicial que será la base del óxido más irreducible, y por otro lado, que a -40 mV no aumenta la cantidad de oxígeno adsorbido, si existe, con el tiempo.

Esta conclusión se puede comparar con los resultados que se obtienen si se detiene el barrido a 530 mV y después se prosigue hasta el mismo potencial final. Como se puede observar en la Fig. 31, la curva catódica típica de este potencial final aumenta sus intensidades de pico con el tiempo del modo ya conocido, en tanto que los potenciales de los picos se aproximan entre sí con el tiempo, siendo este desplazamiento más rápido para el pico más anódico.

Estos resultados indican que la detención a 530 mV no altera esencialmente la constitución del óxido superficial pero



150

Fig. 31.- Curvas de reducción de los óxidos superficiales formados a 750 mV con detención del barrido a 530 mV durante períodos de tiempo crecientes hasta 1 h ($v = 10 \text{ mV/s}$)

si que aumenta la irreversibilidad de la reducción ya que a pesar de su ulterior oxidación hasta 750 mV, el crecimiento de la carga es menor que a 530 mV (Fig. 32). Una reorganización más compacta provoca posiblemente la irreductibilidad del óxido superficial.

El aumento de la carga total de reducción frente al logaritmo del tiempo, representado en la Fig. 32, presenta una relación lineal cuyo valor aumenta con el potencial de polarización. Se observa que a partir de 600 mV, el crecimiento se detiene o tiende a disminuir después de 3h de polarización.

De acuerdo con la teoría desarrollada en (48), las relaciones lineales de la Fig. 32, se pueden describir por la ecuación

$$Q_c = \Delta Q \log t + B \quad (\text{VII-1})$$

donde ΔQ y B dependen del potencial. Según dicha teoría esta ecuación sugiere que la adsorción de oxígeno tiene lugar según una isoterma de tipo Temkin y según una ecuación cinética cuya reacción inversa es despreciable. Sin embargo, bajo estas condiciones se deduce una ecuación del tipo

$$g\theta = 2,3 \log t + \beta EF/RT + 2,3 \log D \quad (\text{VII-2})$$

cuyos símbolos son ya conocidos y g es un factor de repulsión en donde la velocidad de formación $d\theta/dt = 2,3/gt$ es independiente del potencial (recordemos que el crecimiento es potencioestático, $E = \text{cte}$) en contradicción con los hechos experimentales dados en la Fig. 32.

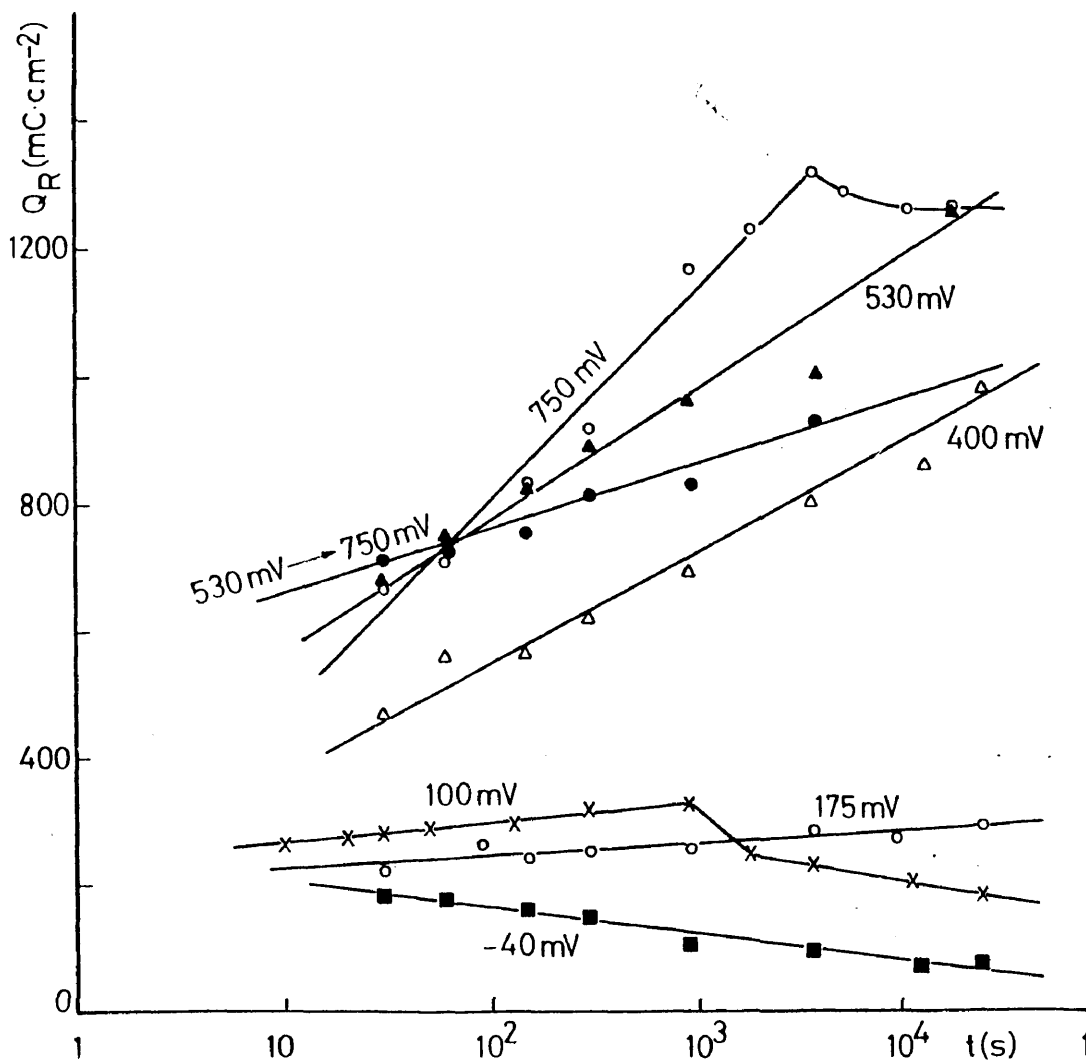


Fig. 32.- Crecimiento de las cargas de reducción total con el log. del tiempo de polarización potencioestática a diversos valores de potencial $v = 10 \text{ mV/s}$. La recta $530 \text{ mV} \rightarrow 750 \text{ mV}$ corresponde al crecimiento en la Fig. 31.

Se intentó el estudio de la formación del segundo óxido en torno a 900 mV (ecs) pero no se pudo establecer con seguridad las condiciones experimentales de su formación. No obstante, en los barridos hasta 1150 mV, se detuvo el potencial en el valor del segundo pico de hidrógeno (a -40 mV) a tiempos crecientes para observar la repercusión de esta detención en el segundo óxido. La integración de la curva entre 790 y 975 mV demostró que con el tiempo crecía muy ligeramente este área hasta alcanzar un valor constante y al mismo tiempo se iniciaba una oscilación a 885 mV. Ahora bien, este resultado no se puede admitir como decisivo. Si el barrido se detenía al potencial de 650 mV, máximo del óxido, al reanudarse se formaba un pico a 850 mV que con el tiempo, 2h 30 min. se desplaza a 940 mV mientras que el área disminuye. Esto indica una estabilidad creciente del primer óxido metálico que resiste su ulterior oxidación, de ahí es posible que el segundo óxido cuando aparece se deba a una oxidación incompleta.

157

VIII. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL HClO_4

La influencia de la concentración del medio HClO_4 se estudió variando sus valores de 1N a 8 N y trazando los voltamogramas desde aproximadamente -200 mV a 800 mV (ecs) a velocidad de 10 mV/s. Como se evidencia en la Fig. 33, al aumentar la concentración del ácido desaparecen en el barrido anódico el segundo pico de oxidación de la zona de hidrógeno y se percibe con creciente claridad el pozo catódico que atribuimos a la reacción del hidrógeno desprendido con el anión, a potenciales que se desplazan a valores más positivos con la concentración.

En la zona de adsorción de oxígeno se observa una inhibición de la formación del óxido, ya que el máximo anódico no aparece y la carga de oxidación disminuye al aumentar la concentración del ácido. En la curva de reducción, para potenciales de barrido semejantes, se observa un pico muy marcado con un hombro en el intervalo de disoluciones de 1 a 4N HClO_4 , sin embargo el potencial de este pico se desplaza a valores más positivos a concentración creciente. En disoluciones 8N HClO_4 no se percibe el hombro y el potencial del máximo de reducción es aún más positivo. Estos resultados indican que la oxidación anódica es más reversible y tiende a formarse un solo tipo de oxígeno quimisorbido. A altas concentraciones tiende a superponerse el desprendimiento de oxígeno con la oxidación rápida y disolución del metal con el electrolito y por ello no se superaron los 900 mV (ecs), de acuerdo con los resultados obtenidos por Llopis (12).

Al disminuir la velocidad de barrido a 2 mV/s, los voltamogramas, trazados en las mismas condiciones experimentales no muestran diferencias esenciales con los anteriores, salvo la disminución de los valores de corriente propia de una más lenta velocidad de barrido y una notable intensidad de la

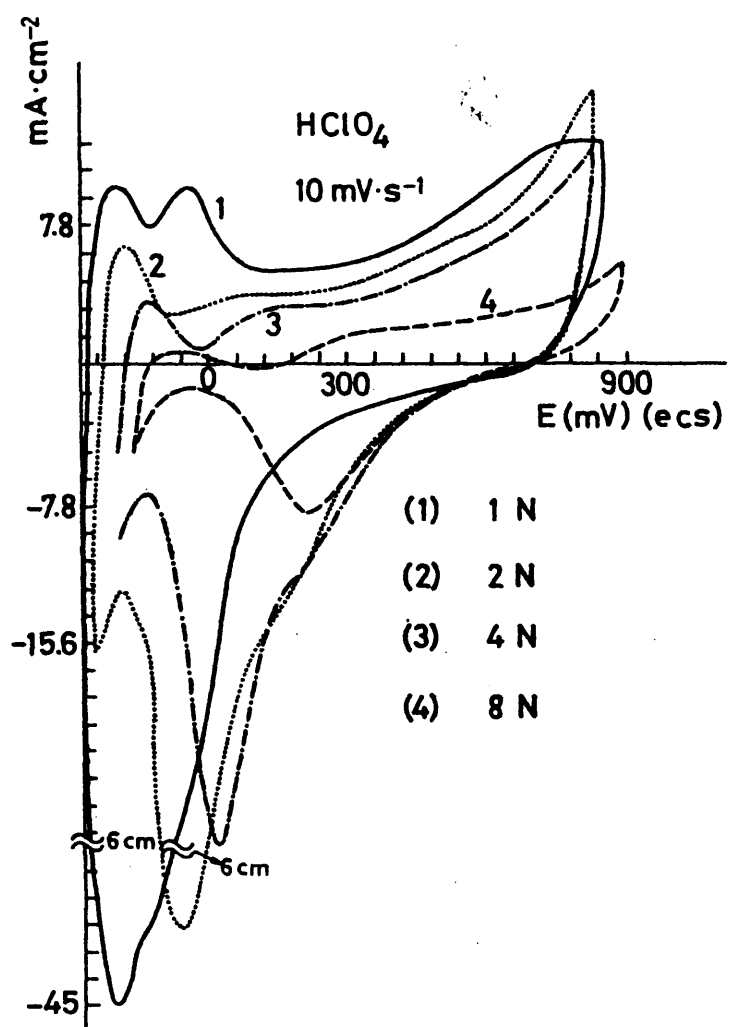


Fig. 33.- Voltamogramas con electrodo de Ru sobre Pt a $v = 10$ mV/s en disoluciones 1, 2, 4, 8 N de HClO₄.

reacción química entre el hidrógeno y el anión en disoluciones $2N HClO_4$, lo cual corrobora lo ya declarado en el apartado 4.5. de que esta reacción era un proceso lento sólo detectado a bajas velocidades de barrido. En las curvas anódicas se observa el mismo efecto inhibitor del ácido y en las catódicas el mismo aumento de la reversibilidad de la reducción mostrado en la Fig. 33. Sólo cabe destacar que con el mismo potencial final de barrido, en disoluciones 2 y 4 N no se detectan los hombros de reducción, lo que indica un barrido demasiado rápido respecto a la velocidad de las dos etapas de reducción reveladas en la citada figura.

Se repitieron estos experimentos con electrodos de hilo de Ru para comprobar el efecto del depósito frente al metal, mas se obtuvieron los mismos resultados; excepto el segundo pico de oxidación de hidrógeno a bajas concentraciones de $HClO_4$. Así a $v = 10$ mV/s se registran los mismos picos y sus correspondientes potenciales aunque las intensidades son mucho menores de bido a la menor superficie del electrodo, no se detecta el segundo pico de oxidación del hidrógeno pero sí la fuerte reacción catódica del anión. A velocidad de barrido de 2 mV/s no hay diferencias con las curvas obtenidas con Ru/Pt.

158

IX. INFLUENCIA DEL ANION EN LA OXIDACION ANODICA

La profundización en el conocimiento de los fenómenos de oxidación anódica exige el estudio de la influencia de los aniones y de la composición del electrolito, sobre tal proceso. Con este objetivo, se realizaron una serie de experimentos en disoluciones de HCl y H₂SO₄. Como se describió en la introducción, los trabajos de Burke (19 - 21) sugieren que la influencia del ión Cl⁻ sobre la oxidación del Ru es poco notable, en contraste con lo informado en (16 - 22) donde se aprecia cierta corrosión en este medio. Por otro lado, Conway (16, 25) parece corroborar la primera idea al subrayar que sólo a altas concentraciones, por ejemplo, 5M NaCl, se inhibe la oxidación del metal.

9.1. Comparación de la oxidación en disoluciones HCl y HClO₄ y efecto de la velocidad de barrido.

Los experimentos que a continuación se detallan, revelan con mayor claridad y precisión el verdadero efecto de estas iones sobre la adsorción del oxígeno en medio ácido. Se trazaron los voltamogramas en disoluciones de HCl y HClO₄ 1N sucesivamente, después del pretratamiento habitual y con el mismo electrodo de Ru/Pt, con el fin de comparar rigurosamente los resultados. Se eligieron velocidades de barrido lentas ($v = 0,5; 2$ y 10 mV/s) ya que como se ha repetidamente demostrado los procesos de oxidación y reducción sobre Ru son lentos. En la Fig. 34 se recogen los voltamogramas trazados a $0,5$ mV/s entre -250 y 1000 mV (ecs) en los medios citados; se puede observar que en la zona de hidrógeno sólo aparece un pico de oxidación y, en HClO₄, la inversión de corriente atribuida a la reducción de este anión, en tanto que en la zona de adsorción de oxígeno la carga anódica

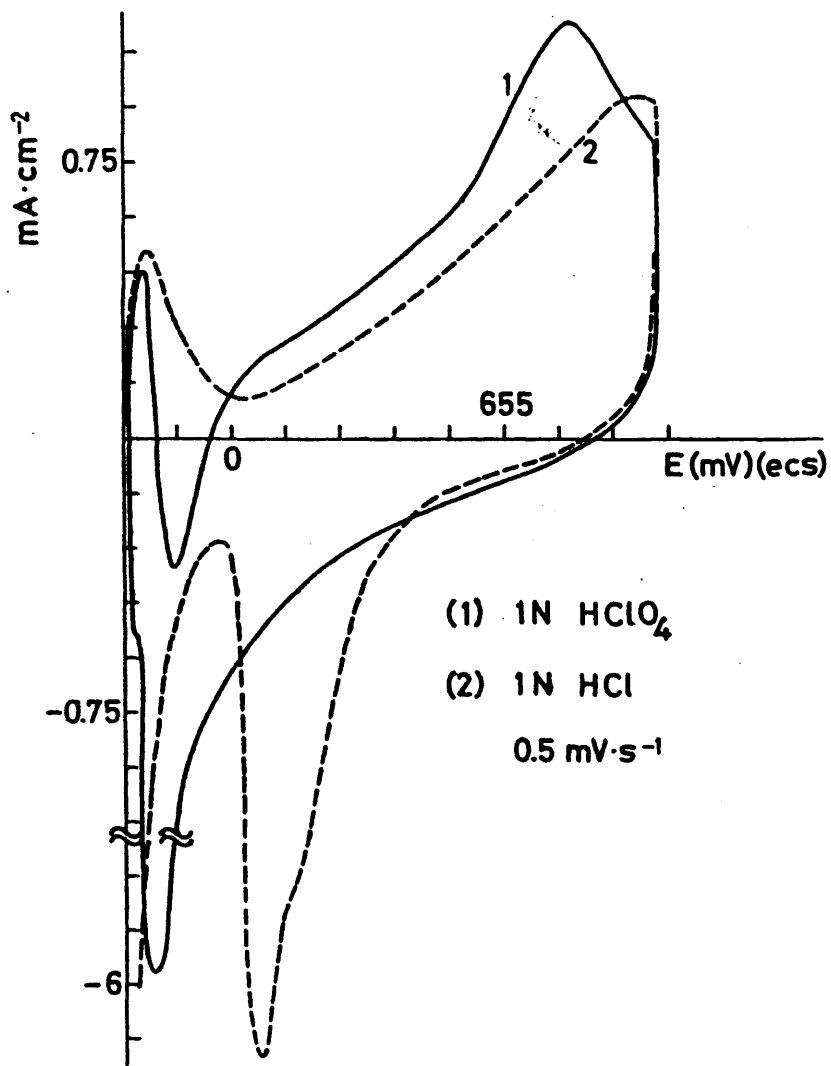
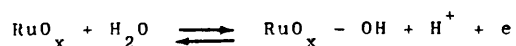


Fig. 34.- Voltamogramas cíclicos sobre electrodos Ru/Pt en 1N HCl y 1N HClO_4 a $v = 0,5 \text{ mV/s}$

consumida en HCl es menor y el potencial del máximo de oxidación es más anódico. En la curva catódica en medio HCl se detecta un pico de reducción con un hombro mientras que en HClO₄ se destaca un solo pico a potencial más catódico como corresponde a una oxidación a altos potenciales anódicos en este medio (Fig. 7). Esto indica que la presencia de iones Cl⁻ inhibe y retrasa la formación de óxidos superficiales sobre Ru.

Este efecto del ión Cl⁻ se comprueba también a barridos de 10 mV/s entre -270 y potencial final 700 y 1160 mV (Fig. 35), en donde se aprecia la desaparición del segundo pico de desorción de hidrógeno y la presencia de un solo tipo de oxígeno quimisorbido a 700 mV o incluso a 1160 mV (potencial de descarga del Cl₂ y O₂) debido a la adsorción de Cl⁻ sobre el metal.

El aumento de la concentración a 8 N en los ácidos HCl y HClO₄ demuestra, en primer lugar, a través de los voltamogramas, que el ión ClO₄⁻ origina una corriente de reducción en la zona del hidrógeno que es detectada a barridos de velocidad v = 10 mV/s (Fig. 36). Las zonas de oxidación en ambos ácidos hasta 900 mV (ecs) son similares en su perfil y carga eléctrica, en tanto que la curva catódica presenta un solo pico de menor intensidad y a potencial más anódico en HCl. Comparadas estas curvas con similares en HClO₄ (veáse Fig. 7) se observa que en disoluciones más diluídas para este potencial final de oxidación se observan dos etapas de reducción de oxígeno a potenciales más catódicos. Todo lo cual indica que la oxidación del metal se realiza a través de la descarga de agua según la reacción



en donde x puede variar de cero a 1, 3/2 y 2.

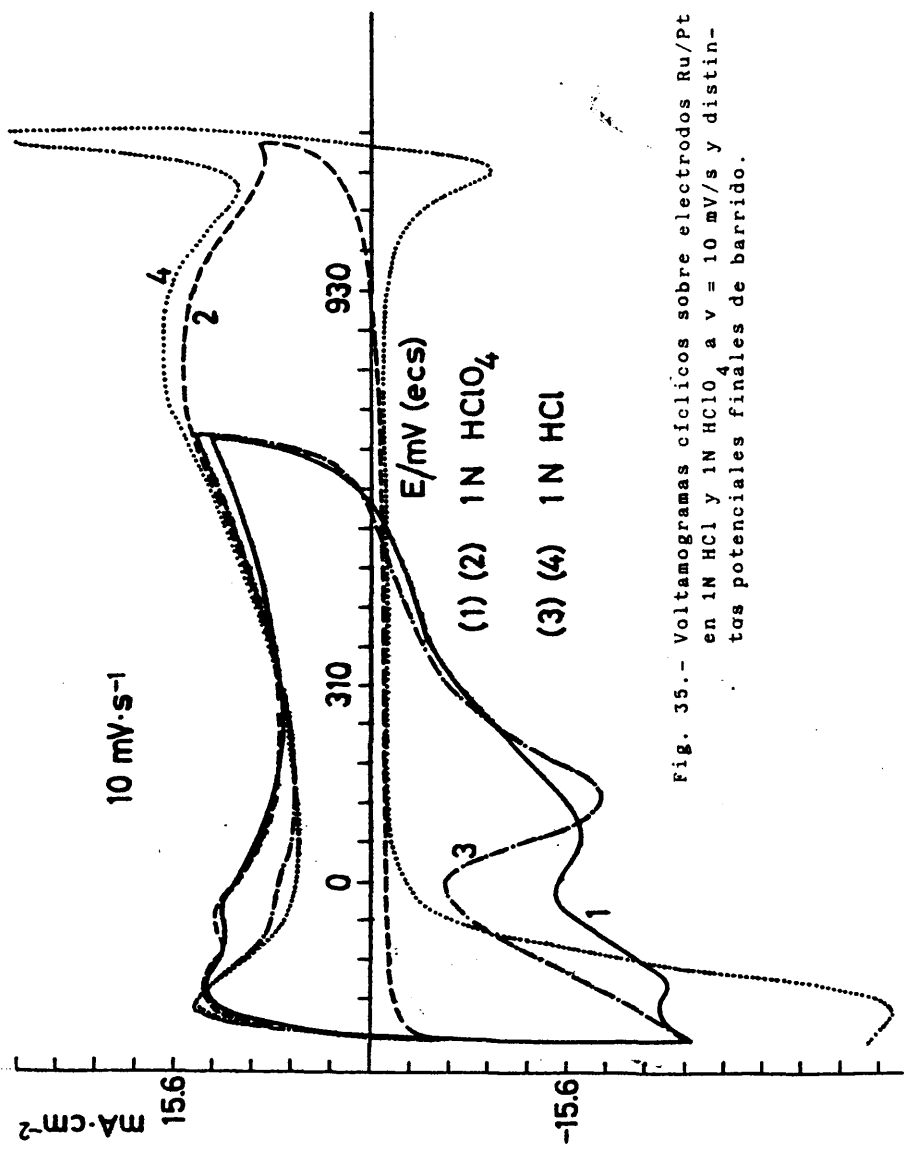


Fig. 35.- Voltamogramas cíclicos sobre electrodos Ru/Pt en 1N HCl y 1N $HClO_4$ a $v = 10 mV/s$ y distintas potenciales finales de barrido.

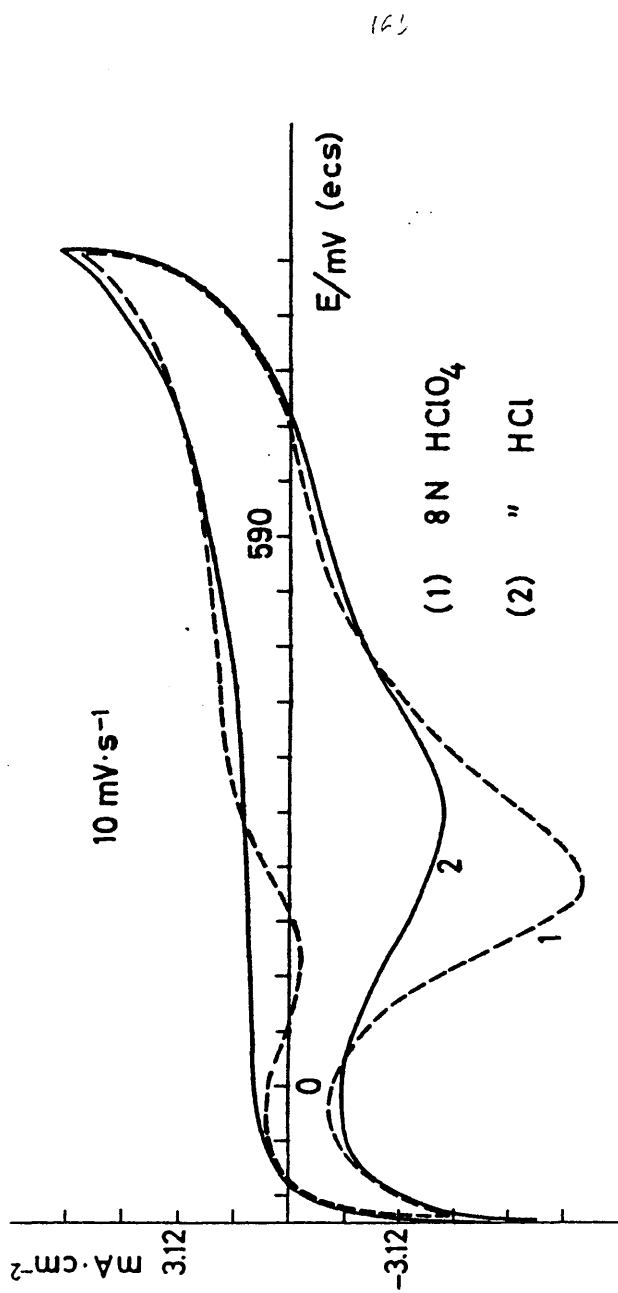


Fig. 36.- Voltamogramas ciclicos sobre electrodo de Ru/Pt en 8 N HCl y 8N HClO_4 a $v = 10 \text{ mV/s}$.

Así, el aumento de la acidez inhibe la descarga del agua y la oxidación del metal, al mismo tiempo impide la penetración del oxígeno y su reorganización para formar óxidos estables de alta valencia. Esta inhibición es favorecida por la adsorción de iones Cl^- . Ahora bien, a altas concentraciones se favorece la descarga de oxígeno y cloro y la formación de complejos, provocando una rápida disolución del metal con formación de RuO_4 , desprendimiento de O_2 y complejos de cloruros en disoluciones de este último ión.

9.2. Efecto de la concentración de ión Cl^- , en disoluciones a pH constante, sobre los voltamogramas cíclicos.

En el apartado anterior, los resultados representados en las Fig. 34 y 36 demuestran que la oxidación del Ru se inhibe tanto por efecto de la acidez del medio como por adsorción de iones Cl^- . Con el fin de delimitar claramente el efecto de este ión, se han trazado voltamogramas a velocidades de 0,5 a 20 mV/s en disoluciones de HCl a pH constante ($\text{pH} = 0,25$) y concentración 4N y 1N de ión Cl^- . En la Fig. 37, se representan las curvas de barrido entre -270 y 1000 mV a $v = 0,5$ mV/s, las cuales muestran la escasa influencia de la concentración del anión en la zona de oxidación del hidrógeno. Sin embargo, se observa una mayor inhibición en la formación del óxido en 4N de Cl^- y un ligero hombro en torno a 500 mV (ecs) ya que el pico se desplaza a potenciales más positivos en HCl 1N. Las curvas de reducción presentan un ligero hombro y un pico a potenciales más catódicos en disoluciones 4 N, es decir que en estas curvas casi estacionarias la mayor concentración del Cl^- hace más irreversible el proceso de reducción y además inhibe una

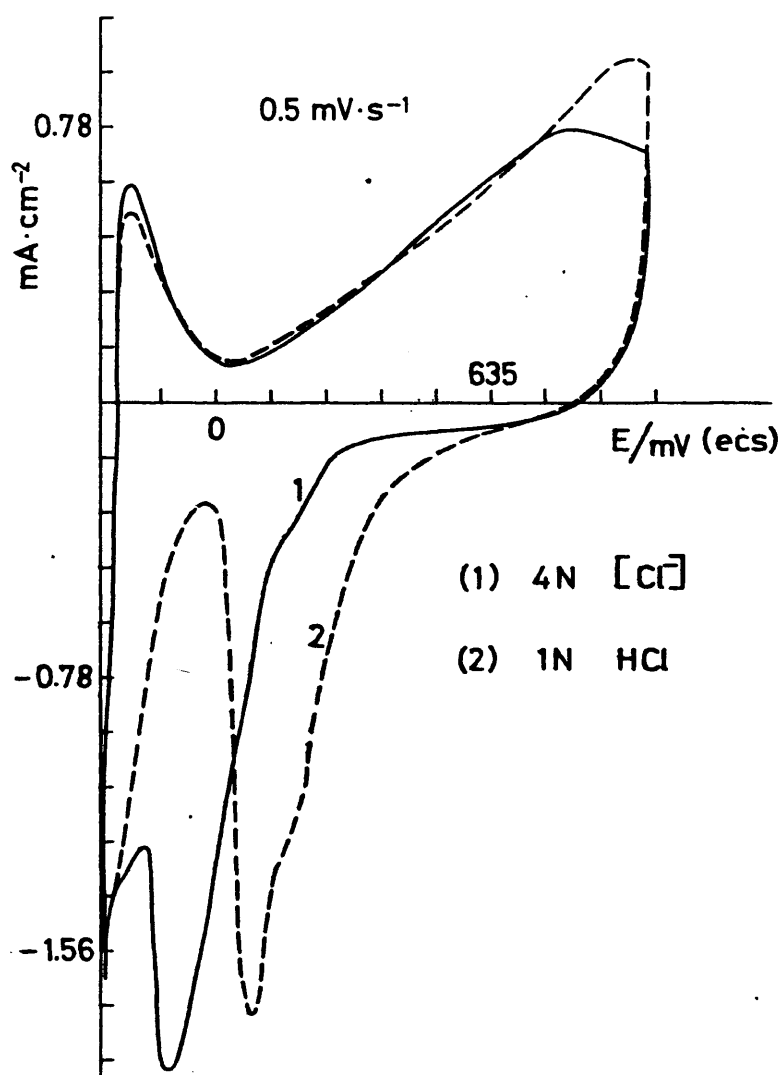


Fig. 37.- Voltamogramas cíclicos a 0,5 mV/s en disoluciones 1N y 4N de iones Cl⁻ a pH = 0,25

primera etapa de reducción del oxígeno (el pequeño hombro de la curva).

Al aumentar la velocidad de barrido a 2 mV/s y 10 mV/s ya se aprecia una disminución de la intensidad de oxidación del hidrógeno. En la disolución de 4N Cl⁻ con respecto a la de HCl por efecto de la mayor concentración de Cl⁻. El mismo efecto se observa sobre la adsorción de oxígeno aunque los potenciales del pico sean idénticos (a v = 2 mV/s), en tanto que las curvas catódicas presentan un pico de reducción más irreversible en 4N Cl⁻ y una serie de hombros en 1N HCl. Esto es, continua siendo más irreversible la reducción en presencia de mayor concentración de Cl⁻ y aumenta la sobretensión de descarga del hidrógeno. A 10 mV/s se observa un ancho pico en la adsorción de oxígeno en HCl que es inhibido a mayor concentración del ión, la velocidad aumenta en mayor grado en esta última concentración y como es habitual produce un desplazamiento del potencial del pico en el sentido del barrido; las curvas catódicas presentan el mismo efecto: un mayor desplazamiento de los picos de reducción en las disoluciones a altas concentraciones. Esto es, el aumento de la velocidad del barrido afecta en mayor medida a los procesos de oxireducción en disoluciones concentradas. Este efecto de la velocidad sobre la forma de los voltamogramas cíclicos en disoluciones 4N Cl⁻ se puede apreciar mejor en la Fig 38, donde se remarca el aumento de intensidades y el desplazamiento de potenciales de los picos al aumentar la velocidad de barrido, como es habitual.

Se puede concluir pues que el efecto del ión cloruro en disoluciones del mismo pH, consiste en inhibir la adsorción de oxígeno aunque no afecta notablemente el potencial de forma-

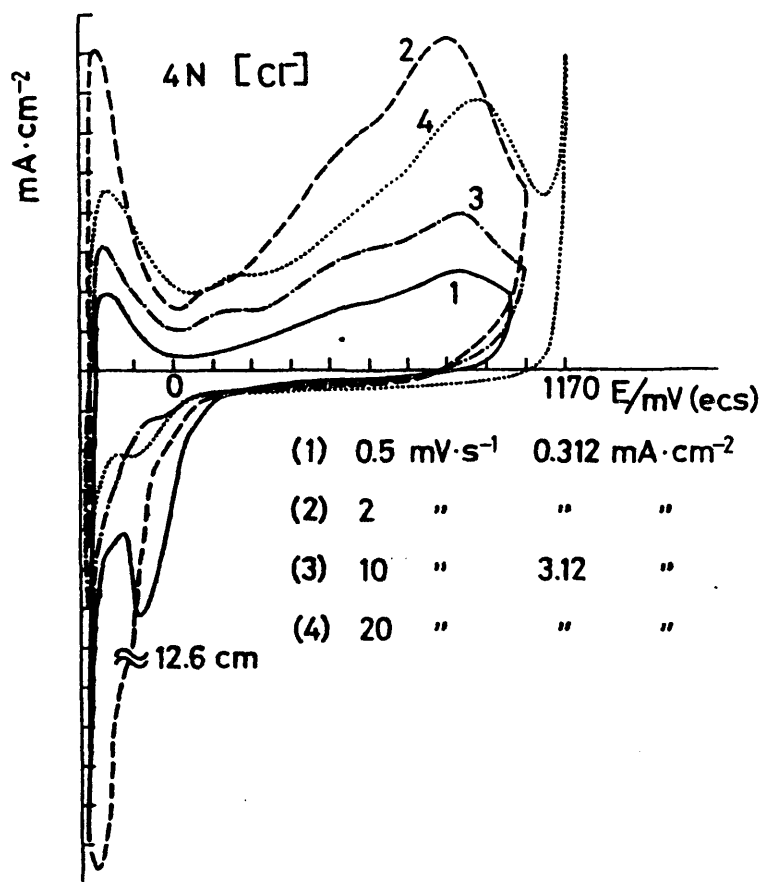


Fig. 38.- Influencia de las velocidades de barrido de potencial (de 0,5 a 20 mV/s) en los voltamogramas del Ru/Pt en disoluciones 4N de Cl⁻ y pH = 0,25.

ción de los óxidos superficiales en relación con las disoluciones 1N HCl. Se perciben nuevos hombros en las curvas anódica y catódica lentas que bien pueden ser tanto etapas de adsorción de oxígeno como de formación de capas de oxi-cloruros. En las curvas catódicas se percibe, a altas concentraciones de Cl^- , un aumento de la irreversibilidad de la reducción de estos óxidos superficiales y la presencia de un hombro más anódico, lo cual recuerda el pico y hombro o los dos picos observados en disoluciones de 1N HCl, es decir, que se favorece más una de las dos etapas de la reducción de oxígeno, al mismo tiempo que aumenta la sobretensión de descarga de hidrógeno. Por último, estos fenómenos de oxi-reducción del metal Ru son más sensibles a las variaciones de velocidad de barrido (en el intervalo de 0,5 a 20 mV/s aquí ensayado) en disoluciones concentradas de Cl^- que en las diluidas.

9.3. Efecto del potencial sobre las curvas de reducción del óxido superficial en HCl 1N y crecimiento potencioestático de dichos óxidos.

La influencia del ión Cl^- en la formación de los óxidos superficiales también se puede comprobar mediante el estudio de la reducción de los óxidos formados a potenciales positivos crecientes tras un barrido anódico. En la Fig. 39 se representan los ciclos voltamétricos desde -270 mV hasta potenciales finales que aumentan de -40 a 1110 mV (ecs) a velocidades de 10 mV/s en disoluciones de HCl 1N. Estos resultados se pueden comparar con los dados en las Fig. 6 y 7 para disoluciones de HClO_4 1N.

Como se puede observar los óxidos superficiales for-

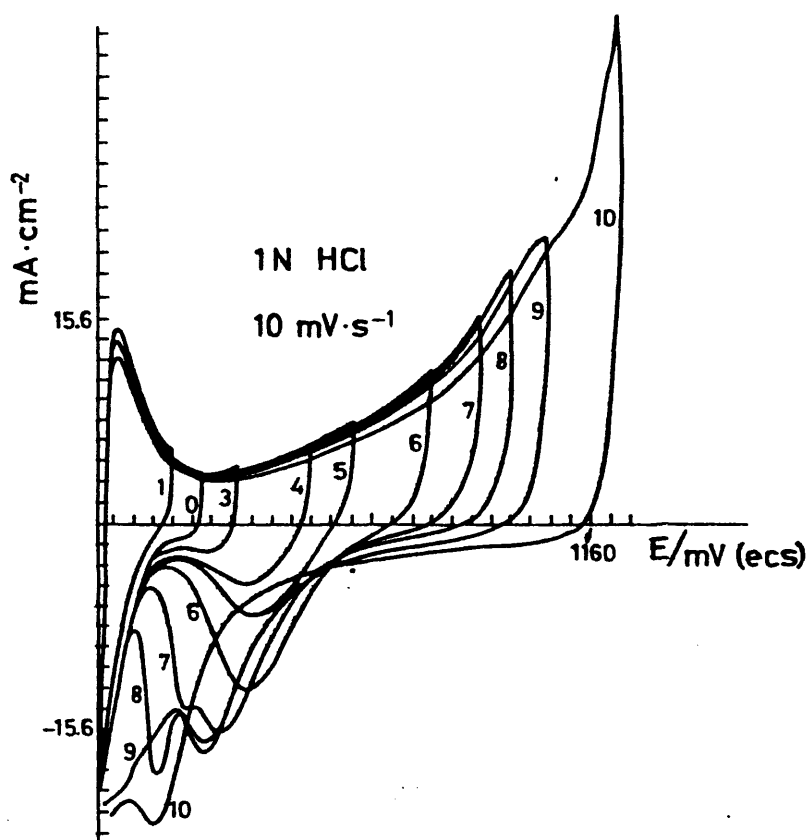


Fig. 39.- Ciclos voltamétricos desde -270 mV a potenciales finales crecientes a $v = 10 \text{ mV/s}$ en disoluciones de HCl 1N

mados en ambas disoluciones presentan en esencia las mismas características en la reducción, con las siguientes diferencias: Hasta aproximadamente 500 mV, en HClO_4 , la corriente de reducción se manifiesta en forma de onda, mientras que en HCl hasta 800 mV presenta un máximo. En ambos casos, inicialmente, el potencial del pico de reducción aparece a valores más positivos al aumentar el potencial final, pero a partir de $E_f = 540$ mV en ambas disoluciones aquel potencial se desplaza en sentido negativo; no obstante estos potenciales de reducción son más positivos en HCl que en HClO_4 , es decir la reducción es un proceso más reversible en el primer ácido. A partir de $E_f = 500$ mV en HClO_4 y 800 mV en HCl , la curva catódica presenta un segundo pico a potenciales más negativos; en un principio, este segundo pico es más alto que el primero en HClO_4 pero más bajo en HCl ; al aumentar E_f este segundo pico crece más rápidamente que el primero y ambos se desplazan en sentido catódico, más rápidamente en HClO_4 , hasta confundirse con el desprendimiento de hidrógeno cuya sobretensión también aumenta.

Estos resultados demuestran que la adsorción de Cl^- impone un retroceso notable en la oxidación más profunda del metal (pico de reducción más irreversible) pero no la impide, como se manifiesta en la existencia de un oxígeno fuertemente quimisorbido al polarizar a altos potenciales anódicos, e incluso su reducción es más reversible. La variación de la intensidad de los picos de reducción y de su potencial son lineales en función de la carga de oxidación (Fig. 40) y el logaritmo de dicha carga (Fig. 41) respectivamente, aunque sus pendientes no se pueden asignar a ninguna cinética conocida.

A potenciales de polarización superiores a 1110 mV, se observaba corrosión del electrodo y su disolución en el medio

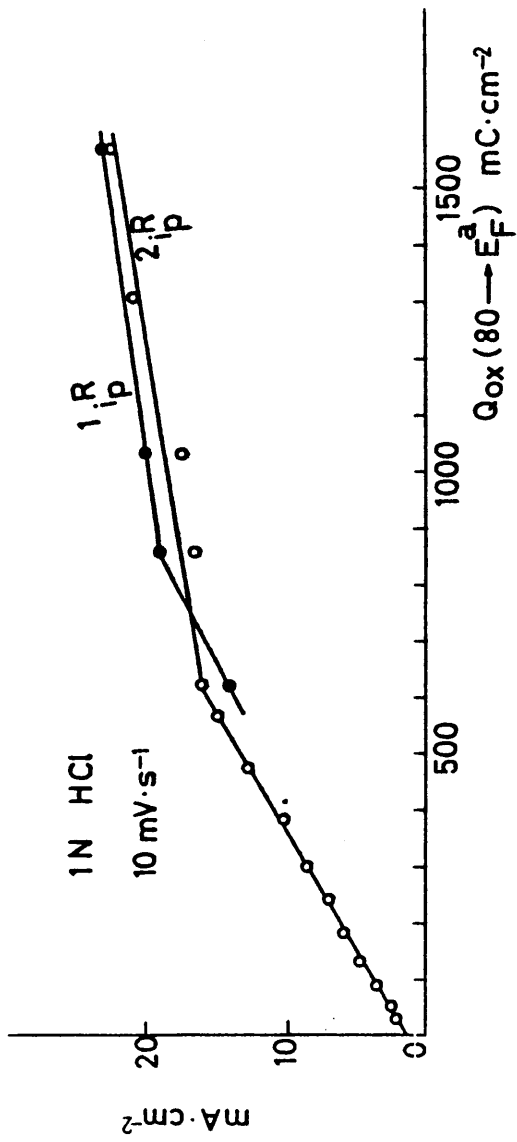


Fig. 40.- Variación de las intensidades de los picos de reducción con la carga anódica de formación del óxido en HCl 1N a $v = 10 \text{ mV/s}$

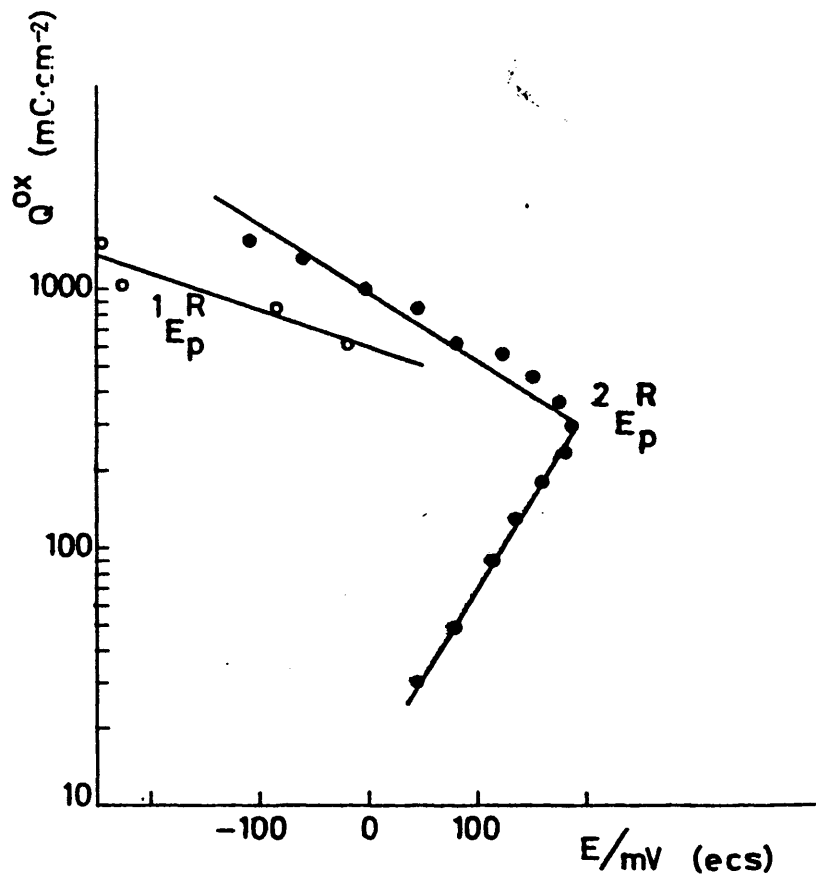


Fig. 41.- Variación del potencial de los máximos catódicos con $\log. Q_{ox}^{tot}$ en disoluciones de HCl 1N

ácido, formando una disolución amarilla. El análisis espectrofotométrico de dicha disolución presenta picos de absorción a longitudes de onda de 220 - 230 nm y 480 nm que corresponden a iones Ru^{3+} y Ru^{4+} respectivamente (49).

De un modo semejante a lo ilustrado en las Fig. 27 - 30, se investigó el crecimiento de los óxidos superficiales en HCl 1N con el tiempo, a potencial constante, mediante curvas de reducción. Estas curvas trazadas después de detener el potencial a -20 mV (ecs) tiempos desde 5 seg. a 7 h. presentan una onda seguida de un aumento exponencial de la intensidad que con el tiempo se transforma en solo dicho aumento decreciendo su carga catódica. En cambio, a potenciales superiores a 20 mV (ecs), la carga catódica de reducción aumenta con el tiempo (Fig. 42).

Las curvas de reducción aumentan su área con el tiempo pero su forma depende del potencial de polarización. Así, a 550 mV (Fig. 43) las curvas catódicas, presentan un máximo cuya intensidad aumenta con el tiempo y su potencial se desliza hacia valores más negativos. La comparación de estas curvas con las representadas en la Fig. 29 para un potencial de 600 mV en HClO_4 1N revela que en HCl no aparece una onda más anódica sino solo un pico muy señalado a potenciales más anódicos, es decir, que el óxido es de reducción más reversible y su reversibilidad decrece con el tiempo. Al aumentar el potencial de 750 mV (ecs) Fig. 44, se observa que en los primeros 20 segundos se obtienen curvas con un solo pico catódico; a polarizaciones más prolongadas, aparece un segundo pico de mayor intensidad de corriente y a potenciales más catódicos que el primero. Ambos crecen con el tiempo y tienden a igualarse en altura, al mismo

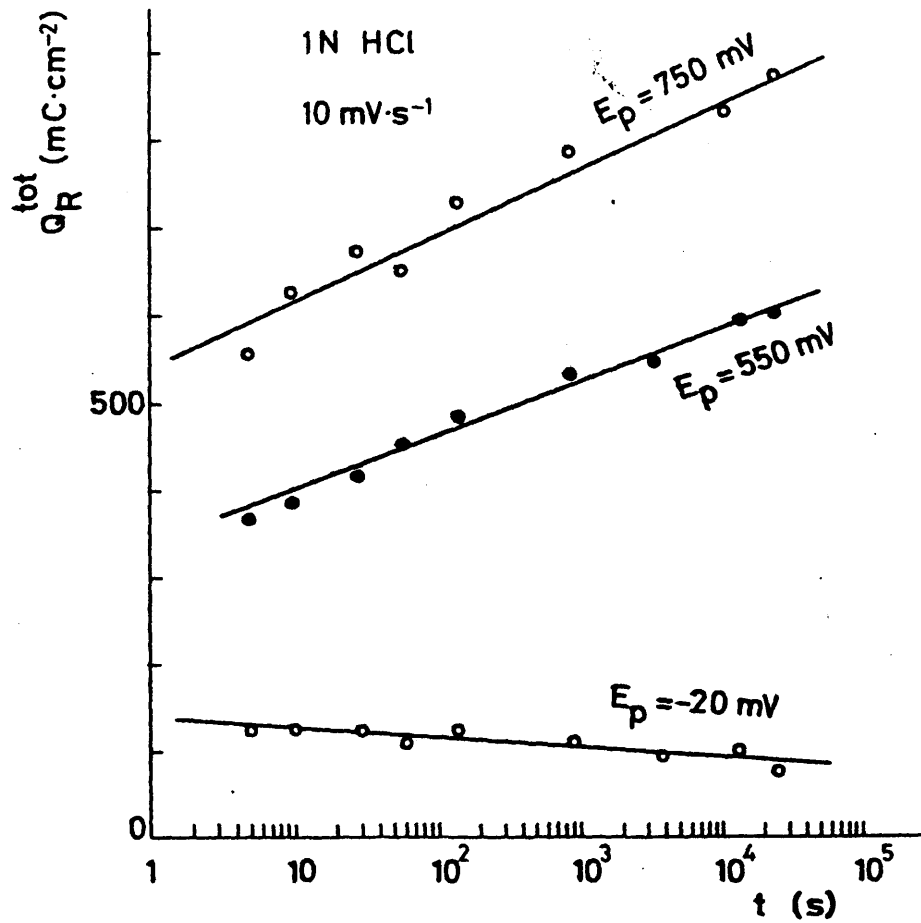


Fig. 42.- Crecimiento de la carga de reducción a $v = 10 \text{ mV/s}$ del óxido formado a potencial constante en HCl 1N con $\log t$

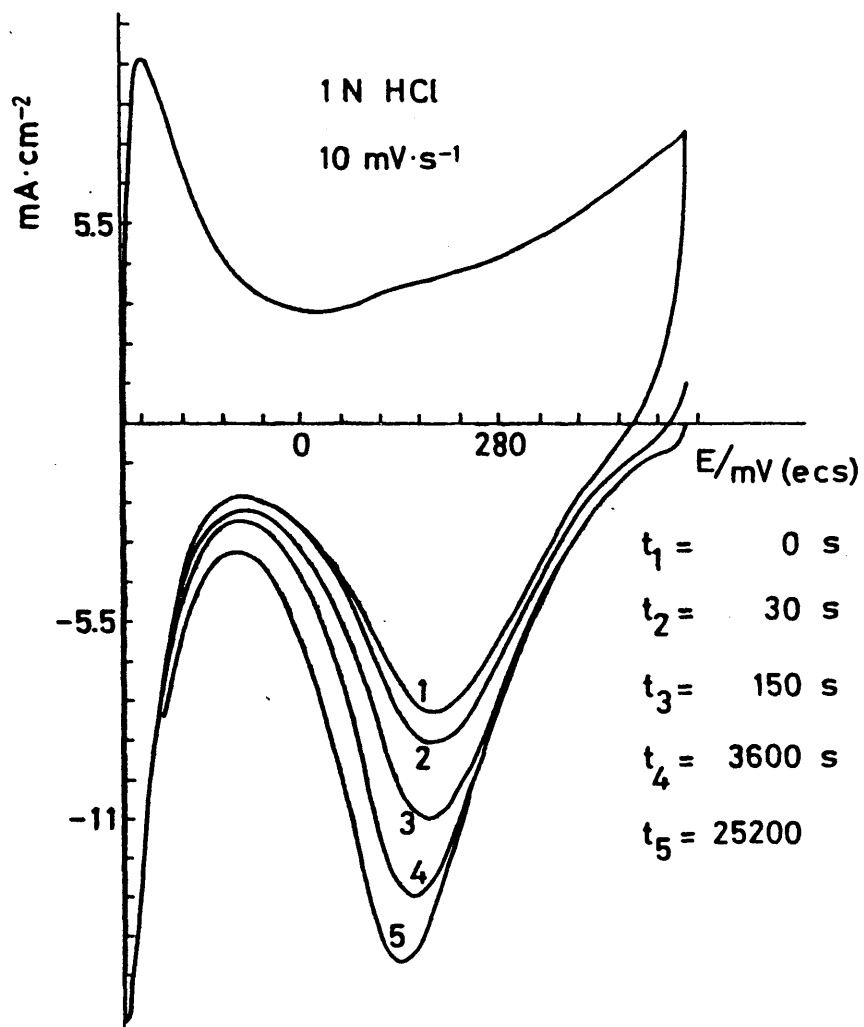


Fig. 43.- Curvas de reducción a $v = 10$ mV/s de óxidos superficiales formados a 550 mV en HCl 1N a tiempos crecientes desde 10 s a 7 horas

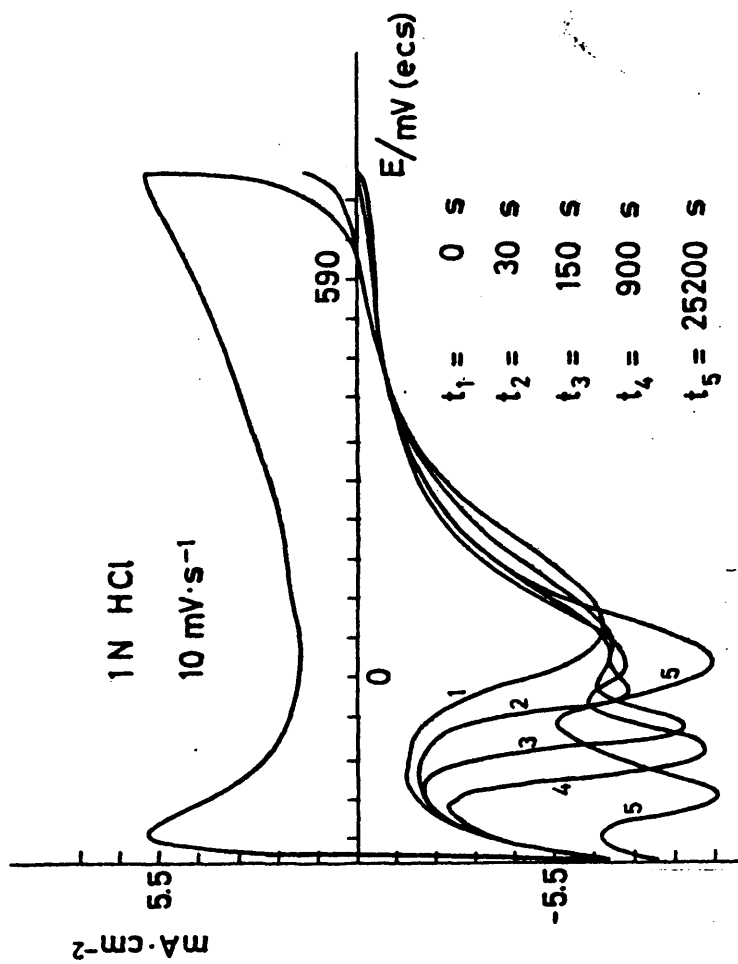


Fig 44.- Curvas de reducción a $v = 10 \text{ mV/s}$ de óxidos superficiales formados a 750 mV en HCl 1N a tiempos crecientes desde 0 s a 7 h

tiempo que el primero se mantiene en su potencial casi estacionario y el segundo se desplaza a potenciales más catódicos. Estos resultados demuestran la existencia de una adsorción constante de oxígeno una parte del cual se reorganiza en un compuesto más estable y de reducción más irreversible o en estratos más profundos. Esta reorganización es un proceso lento ya que siempre se percibe una cantidad de oxígeno débilmente quimisorbida que aumenta con el tiempo. Este fenómeno ya se observó en disoluciones de HClO_4 (Fig. 30) y presenta el mismo resultado que la acción de un fuerte potencial anódico sobre la oxidación superficial del Ru.

El crecimiento de los óxidos superficiales en HCl 1N a potencial constante se ha representado en la Fig. 42, donde se puede remarcar el crecimiento lineal con $\log t$ de las cargas de reducción y su menor valor respecto a las disoluciones de HClO_4 1N para los mismos potenciales. Así mismo su velocidad de crecimiento es más lenta que en este último medio lo cual confirma el efecto inhibitor del ión Cl^- incluso a estas concentraciones. Se subraya igualmente que el aumento de la pendiente con el potencial es menor en HCl .

9.4. Formación de óxidos superficiales sobre electrodos de Ru/Pt en disoluciones de H_2SO_4 .

Se llevaron a cabo unos pocos experimentos en disoluciones de H_2SO_4 con el fin de comprobar la influencia del anión sobre la oxidación del hidrógeno particularmente y algunos ensayos sobre la oxidación y reducción del metal.

Se registraron ciclos de curvas de barrido a partir

de -270 y -320 mV (ecs) hasta 300 mV (ecs) a velocidades de 10 y 1 mV/s en disoluciones 0,1N H_2SO_4 . En esta concentración sólo se perciben los dos picos de oxidación del hidrógeno observados en $HClO_4$ a velocidades lentas (1 mV/s); a 10 mV/s sólo se consigue un pico. La curva anódica presenta un amplio máximo en torno a 200 mV y dos picos de reducción, uno ancho en torno a 2 mV y otro más alto y agudo a -275 mV. El aumento de la velocidad de 1 a 10 mV/s origina el conocido aumento de las intensidades y desplazamiento de potenciales de los picos citados.

Al aumentar la concentración a 1N H_2SO_4 , los dos picos de oxidación del hidrógeno aparecen a las dos citadas velocidades (Fig. 45). Los dos picos de reducción se desplazan a potenciales más positivos al aumentar la acidez, lo cual sugiere la influencia de la concentración de hidrógeno en la reducción del óxido superficial. Estos resultados demuestran que la aparición de los dos picos de oxidación de hidrógeno depende de la cantidad de hidrógeno absorbido en el depósito electrolítico de Ru. Así, a 0,1N H_2SO_4 , la cantidad de H_{ab} es tan pequeña que a 10 mV/s se ha superado el límite de difusión y no se distinguen los picos de desorción y desabsorción como en disoluciones 1N, para un mismo potencial inicial de barrido. En disoluciones de $HClO_4$ ambos picos empiezan a diferenciarse a velocidades de 5 mV/s, lo cual significa que existe una menor sobretensión de la descarga de hidrógeno (H_{ab}) en este medio.

Por otro lado, si se comparan los valores de los picos de reducción en ambos ácidos para las mismas condiciones experimentales, se observa que en $HClO_4$ los picos aparecen a potenciales más positivos, es decir que la reducción es más reversible, y se necesitan potenciales más positivos para conseguir las mis-

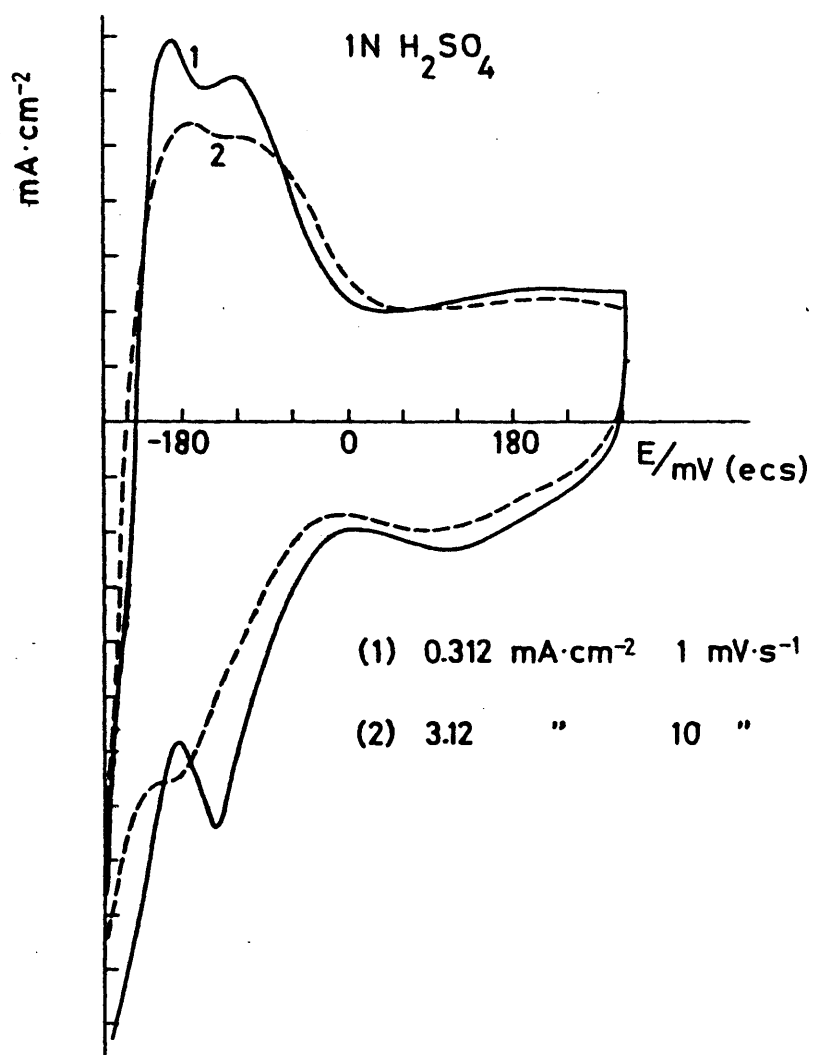


Fig. 45.- Ciclos voltamétricos entre -270 y 300 mV a $v = 1$ y 10 mV/s en disoluciones 1N H₂SO₄.

mas intensidades de reducción que en H_2SO_4 .

Al elevar el potencial final del barrido, los resultados coinciden con los publicados por Conway y col. (15, 25) para disoluciones 1N H_2SO_4 y $v = 13$ mV/sm siendo nuestras curvas más ricas en detalles ya que estos autores no utilizaron velocidades más lentas. Se debe subrayar que la agitación previa del electrolito no afecta a los resultados a dichas concentraciones, lo cual indica que el hidrógeno oxidado procede del absorbido en el metal y no del disuelto en la disolución. Igualmente se debe indicar que en ningún caso se observó la inversión de la corriente en el barrido anódico, tan particular de las disoluciones concentradas de $HClO_4$ (o a alta temperatura) cuando el electrodo se sometía a barridos lentos de potencial.

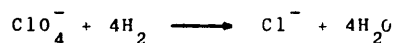
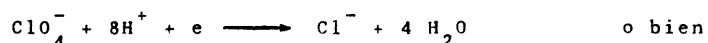
9.5. Discusión de los resultados obtenidos en medios ácidos de diferente anión.

El examen detenido de estos resultados y el cotejo con los descritos en los capítulos anteriores demuestran que las disoluciones de $HClO_4$ presentan interacciones particulares con los depósitos de Ru que afectan al comportamiento electroquímico del mismo en la región del hidrógeno y de la doble capa. Si se estudian con detalle las Fig. 10, 17, 22, 33, 37 y 45 y se comparan los resultados, se remarca que en las curvas anódicas de oxidación del Ru trazado a velocidades lentas de barrido del potencial se detecta en torno a -130 mV (ecs) una rápida inversión de la corriente, que pasa de anódica a catódica y a medida que aumenta el potencial en sentido positivo pasa de nuevo a anódica, esto sólo aparece en disoluciones de $HClO_4$. Esta inversión, que no se observa en la curva catódica, es más notable a

medida que aumenta la concentración del ión ClO_4^- (Fig. 33) o la temperatura (Fig. 17 y 18) pero sólo se detecta a velocidades lentas de barrido (Fig. 10). Por otro lado, dicha inversión de corriente es favorecida cuando existe una acumulación de hidrógeno junto al electrodo pero no ocurre si se burbujea H_2 , es decir que el electrodo actúa como catalizador de la reacción. Todos estos hechos llevan a la conclusión de que existe una lenta reducción del ión ClO_4^- por el hidrógeno, reacción que es favorecida por la temperatura, la concentración del anión y del hidrógeno y seguramente lleva a la producción final de Cl^- . Aunque posiblemente sea un fenómeno de superficie, la inversión también se observa con electrodos de hilo de Ru, cuya área real es lógicamente menor que la del Ru/Pt.

Estos resultados coinciden con los publicados por Petrii y Vasina (50) quienes señalan una reducción del ión ClO_4^- sobre electrodos de Pt platinado y rodiado en disoluciones ácidas a potenciales entre 200 y 550 mV (erh) para el Pt y 100-550 mV para el Rh con formación de Cl^- . Un fenómeno semejante se ha detectado sobre el Ir (51). En el caso del Ru, esta reducción ocurre entre 90 y 200 mV (erh).

Ahora bien, los autores rusos postulan una cierta adsorción del ión ClO_4^- sobre el electrodo y la reacción:



reacciones que solo se pueden admitir como reacciones globales.

Según nuestras observaciones, para que ocurra la men

cionada inversión de corriente en primer lugar debe ocurrir una adsorción previa de hidrógeno parte del cual se oxida antes de la inversión, como demuestra el pico de oxidación que se registra siempre a potenciales más catódicos que el de inversión de corriente. Además esta inversión aparece a potenciales que corresponden a la desorción de hidrógeno la cual perturba.

En segundo lugar, la saturación con hidrógeno de la capa de electrolito favorece esta reducción como demuestra la influencia de la agitación. Por otro lado, el barrido rápido de potenciales elimina este fenómeno lo cual indica una interacción entre el hidrógeno y perclorato adsorbidos (la ligera adsorción de este último ha sido señalada por los autores rusos (50)) que es impedida por la desorción del ClO_4^- , al ser favorecida la adsorción de oxígeno a altos potenciales positivos, y la rápida oxidación del hidrógeno. Por último, este fenómeno se aprecia sólo durante el barrido anódico de potenciales y no en la curva catódica de descarga de hidrógeno, lo cual sugiere una adsorción del ión ClO_4^- sobre el electrodo.

Este análisis lleva a la hipótesis de que la reducción se realiza por vía electroquímica con un fuerte efecto catalítico de la superficie metálica. De todos modos es necesario realizar un estudio sistemático y detallado del fenómeno antes de poder adelantar más conclusiones.

Se debe subrayar que esta reacción no parece perturbar el proceso de oxidación y reducción del metal cuando los barridos se realizan a velocidades de valor medio (por ejemplo, mayores de 10 mV/s) y por lo tanto los resultados obtenidos en esas condiciones son válidos.

En relación con la influencia del ión Cl^- , se eviden-

cia la fuerte adsorción de este ión, en contra de los efectos débiles mencionados en la bibliografía, la cual repercute en el retraso e inhibición de la adsorción de oxígeno y posterior oxidación profunda del metal, sin que al parecer se cambien las leyes cinéticas de formación y reducción del óxido ya que se observan las mismas características que la oxidación en HClO_4 pero más debilitadas.

Los experimentos con disoluciones H_2SO_4 1N han sido escasos y sus resultados no se pueden aducir como evidencia de fuertes diferencias en el efecto de los aniones sobre la formación de óxidos. Mas se puede señalar que la mayor adsorción del ión $\text{SO}_4^{=}$ frente al ClO_4^- permite distinguir mejor dos picos de adsorción de oxígeno (en torno a 200 y 850 mV (ecs) respectivamente) que en HClO_4 y los dos picos de reducción son también más notables ya a potenciales bajos de oxidación.

181

X. ESTUDIOS GALVANOSTATICOS

Con objeto de confirmar los resultados expuestos sobre la formación y reducción de óxidos superficiales sobre electrodos de Ru/Pt se utilizó el método galvanostático en el estudio de estos fenómenos. Este método cuya técnica experimental se describe en el apartado 2.5.2., permite la investigación de estos fenómenos bajo otras condiciones cinéticas ya que los citados óxidos se forman y reducen a intensidad constante en lugar de potencial constante o con variación lineal del potencial.

10.1. Curvas de carga anódica y catódicas.

Se procedió primeramente a estudiar la oxidación y reducción del electrodo a partir de un potencial catódico constante, en este caso desde -260 mV (ecs), hasta otro anódico conocido, similar a los valores utilizados en las curvas de barrido. Una vez estabilizado el potencial inicial, se aplicaba al electrodo el impulso anódico de intensidad constante y se registraba la variación del potencial con el tiempo hasta que este alcanzaba el valor deseado. En este punto, se le imponía un impulso catódico y se registraba la curva de variación del potencial en sentido catódico. De este modo, se recogen las curvas de carga y descarga que reflejan la oxidación y reducción electroquímica del Ru.

El electrodo se sometía previamente al mismo tratamiento descrito en el trazado de los voltamogramas: unos 15 min. de prepolarización a -280 mV (ecs).

En la Fig. 46 se representan las curvas de carga anódica y catódica de -270 a 550 mV (ecs), trazadas a densidades de corriente anódicas y catódicas $i_a = 0,04 \text{ mA/cm}^2$ y $i_c = 3,75 \text{ mA/cm}^2$ respectivamente. Como se puede observar, la curva anódica

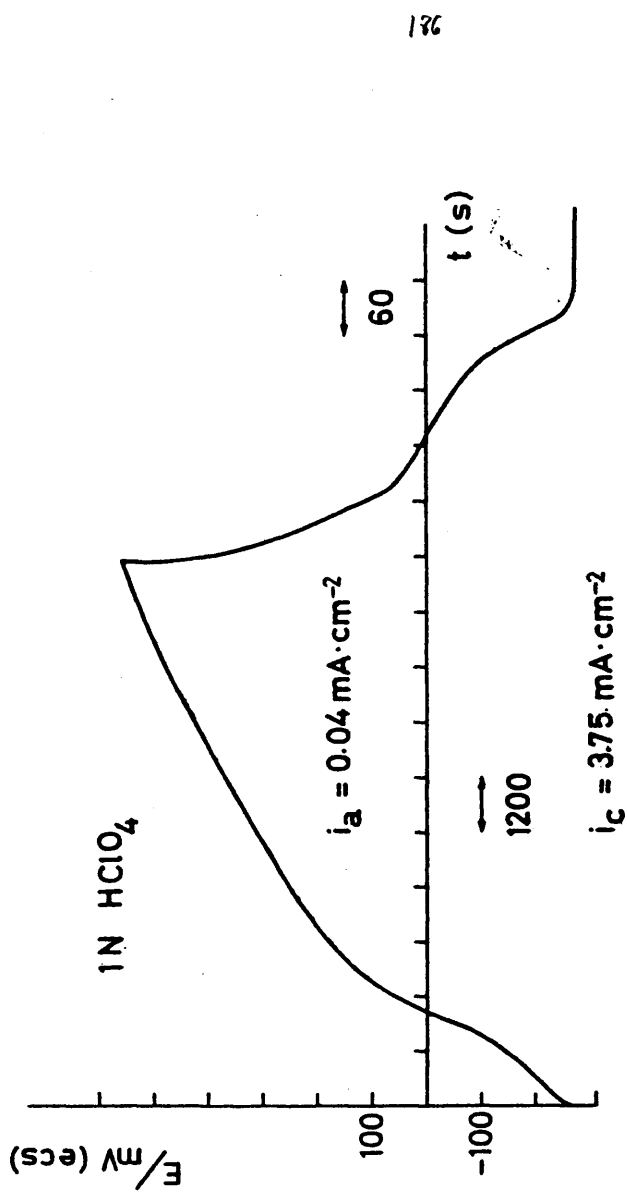


Fig. 46.- Curvas de carga anódica y catódica, sobre electrodos de Ru/Pt en disoluciones HClO₄ 1N, desde -270 a 550 mV (ecs): $i_a = 0.04 \text{ mA/cm}^2$; $i_c = 3.75 \text{ mA/cm}^2$

presenta rasgos poco diferenciados, aunque se puede distinguir un crecimiento lineal entre 200 mV y 550 mV que corresponde a una pseudocapacitancia, es decir, en este caso a una adsorción de oxigeno con formación de una o más monocapas, y luego una inflexión que debía llevar a un escalón de potenciales propios de la formación de un óxido termodinámico. Este último proceso no es apreciable. Sin embargo, la curva de reducción si que presenta más claramente el escalón que correspondería a la reducción de un compuesto estequiométrico. Estas curvas son semejantes aunque más diferenciadas que las obtenidas por Llopis y col. (12).

Se trazaron diversas curvas de carga anódicas con potenciales límites crecientes desde 100 a 1100 mV (ecs) pero no se consiguieron delimitar regiones claras de potencial que pudieran ser asignadas a algún proceso de oxidación; solamente en las curvas de carga catódicas iniciadas desde 700 hasta 200 mV se pudo distinguir dos regiones: una rectilínea de alta pendiente que se extiende desde aproximadamente 260 a 60 mV (ecs) y otra casi horizontal que va desde 60 a -70 mV, como se puede apreciar en la Fig. 46. Estas dos regiones de las curvas catódicas se pueden asignar a un proceso de desorción seguido de una reducción de un compuesto que tiende a ser termodinámicamente estable. Por otro lado, estas regiones catódicas se corresponden con los dos máximos de reducción ya señalados en los voltamogramas catódicos de las Fig. 6 y 7.

Podemos resumir, pues, que las curvas galvanostáticas de oxidación son menos significativas que los barridos de potencial anódico ya que no permiten distinguir las distintas etapas de oxidación tan claramente. En cuanto a las curvas de carga catódicas ya revelan procesos de reducción cuya duración y características son paralelas a las descubiertas por los voltamogramas

catódicos para potenciales límites de barridos de 200 a 1100 mV (ecs), con la particularidad de que las zonas de potencial donde transcurren estos procesos son más positivos que los correspondientes a los barridos catódicos. Es decir que la oxidación galvanostática aparece más reversible que la potenciodinámica.

10.2. Estudio del crecimiento potencioestático de los óxidos por curvas de carga catódicas.

Con objeto de aportar más datos el conocimiento de las especies oxigenadas que se forman sobre el electrodo de Ru/Pt, y ante la ineficacia de la oxidación galvanostática, se combinó el método potenciodinámico y galvanostático en el estudio del crecimiento de dichas especies a potencial constante. La técnica seguida fue la siguiente: oxidación del electrodo mediante un barrido de potenciales hasta un valor deseado, detención en el potencial elegido durante un período de tiempo creciente desde 30 s hasta 7 horas y a continuación trazado de la curva de reducción galvanostática mediante un impulso catódico de corriente. De este modo, la oxidación es voltamétrica y el crecimiento del óxido potencioestático, como en el estudio descrito en el Cap. 7, en cambio la reducción es a intensidad constante y por tanto el proceso cinético distinto al descrito en dicho capítulo. El medio electrolítico empleado fue siempre HClO_4 1N.

Se han estudiado primeramente las curvas de carga catódicas aplicadas a potenciales iniciales dentro de la región del hidrógeno en la zona de -75 a 175 mV (ecs). En todos los casos, estas curvas de descarga revelan un proceso de reducción extraordinariamente lento del orden de 1 min. Las curvas de oxidación se iniciaban a -260 mV a una velocidad de barrido de 10

mV/s y se detuvieron en el potencial del máximo de desorción de hidrógeno y a valores un poco menores y mayores. En la zona de hidrógeno las curvas de descarga presentan siempre un salto de potencial, tanto más largo cuanto mayor es el tiempo de detención y que corresponde a la carga de la superficie electródica, seguido de un descenso suave de la curva hasta alcanzar un potencial constante propio del desprendimiento de hidrógeno. Ello indica que al prolongar la polarización de oxidación en esta zona de potencial se agota el hidrógeno adsorbido y por lo tanto el impulso catódico se consume en la carga de la doble capa y a continuación en la descarga del hidrógeno; a tiempos cortos en el que aún existe hidrógeno en el electrodo se establece un potencial de equilibrio que con el continuo aflujo de electrones se desplaza lentamente hacia el potencial del desprendimiento de hidrógeno.

Sin embargo, a partir de 100 mV ya se observa una desorción de oxígeno, manifestada en forma de pseudo-capacidad, que es más notable a tiempos largos, donde la recta de la pseudo capacidad tiende a una horizontal propia de la reducción de un compuesto termodinámico (Fig. 47).

Los crecimientos a potencial constante en la región del oxígeno presentan características semejantes a lo observado a 100 mV. Así, a 400 mV (ecs) la desorción y reducción del óxido en la curva de carga catódica es muy notable y con el tiempo de polarización la curva tiende a aplanarse, de modo que ambos tramos tienden a formar una sola horizontal y por lo tanto a que ambos procesos transcurran dentro de una zona de potenciales más estrecha y más positiva, en tanto que la zona de descarga del hidrógeno se separa muy claramente. En la Fig. 48, donde se representa el crecimiento de las cargas consumidas en ambos pro

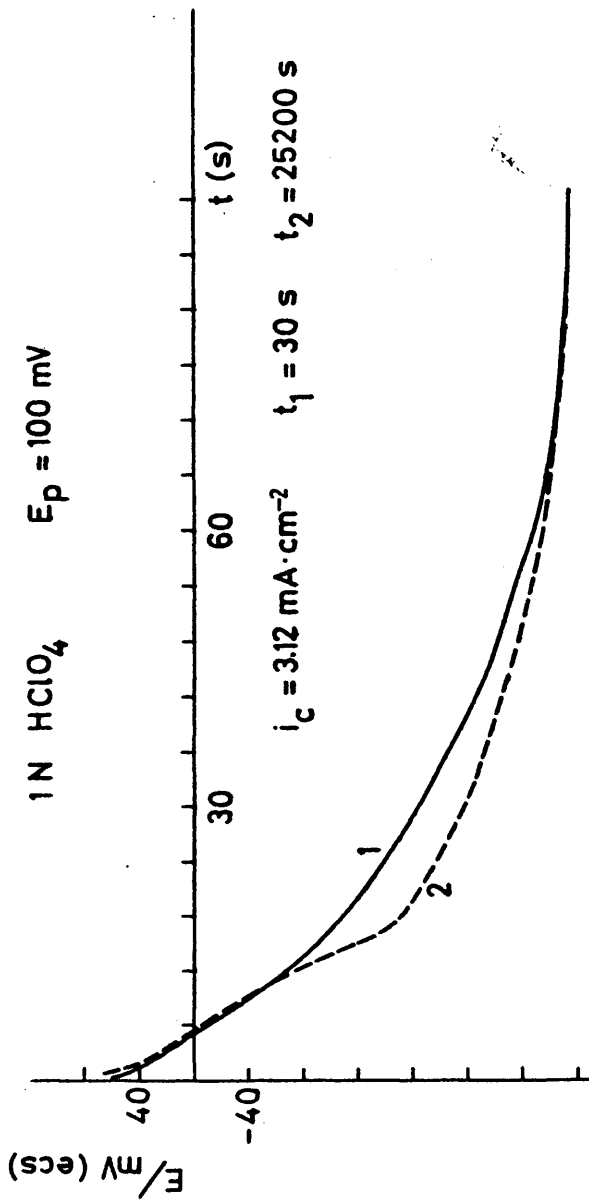


Fig. 47.- Reducción galvanostática del oxígeno adsorbido potencioestáticamente a 100 mV a tiempos diversos, en HClO₄ 1N

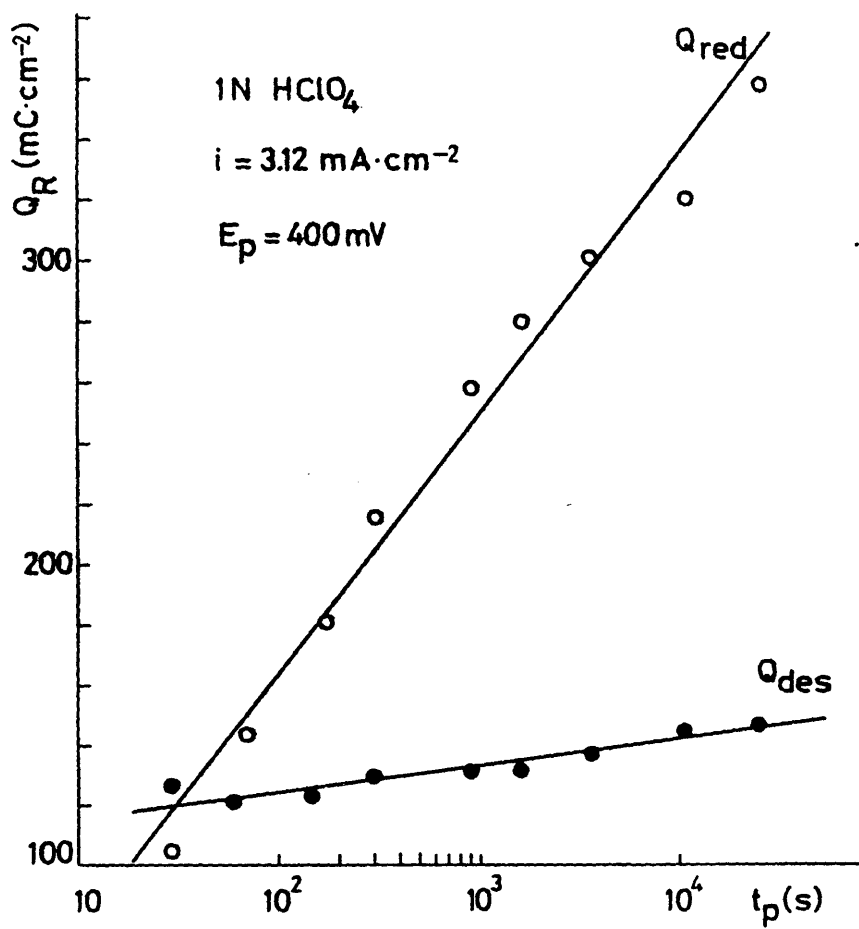


Fig. 48.- Crecimiento con el tiempo de la carga eléctrica consumida en la desorción de oxígeno y reducción de óxido constituyentes de la capa superficial formada a 400 mV (secs)

cesos frente al logaritmo del tiempo, se observa que dichas cargas aumentan linealmente pero que la velocidad de formación del óxido es mucho mayor que la de oxígeno adsorbido y que por lo tanto, la fracción de óxido de la capa total da prácticamente cuenta del crecimiento de dicha capa ya que en el mismo tiempo (hasta 7 horas) el oxígeno adsorbido solamente ha aumentado en unos 20 mC/cm².

Las curvas de carga catódicas correspondientes al crecimiento de la capa oxigenada a 530 mV presentan los rasgos indicados pero de manera más acentuada, ya que la pseudo-capacidad se desfigura rápidamente con el tiempo indicando la formación de una capa más homogénea y de reducción más reversible. A 750 mV (ecs) la curva de carga presenta una rápida caída de potencial inicial seguido de una curva, un pequeño escalón y otro más notable hasta -100 mV, Fig. 49; al cabo de 300 seg. el pequeño escalón desaparece y sólo queda un escalón a potenciales catódicos. Estos fenómenos son comparables a los observados en la reducción voltamétrica representados en al Fig. 6 y 7, donde se observan dos picos que se unen y se desplazan a potenciales más catódicos.

La representación del crecimiento logarítmico a potencial constante según las coordenadas habituales da líneas rectas de pendiente muy similar, Fig. 50, en contraste con el crecimento medido por voltametría, Fig. 32, en el que la pendiente, esto es, la velocidad de crecimiento

$$\frac{dQ_R^{tot}}{dt} = \frac{dQ_R^{tot}}{d \log t} \frac{1}{2,3 t}$$

aumenta con el potencial de formación. Por otro lado, las can-

13

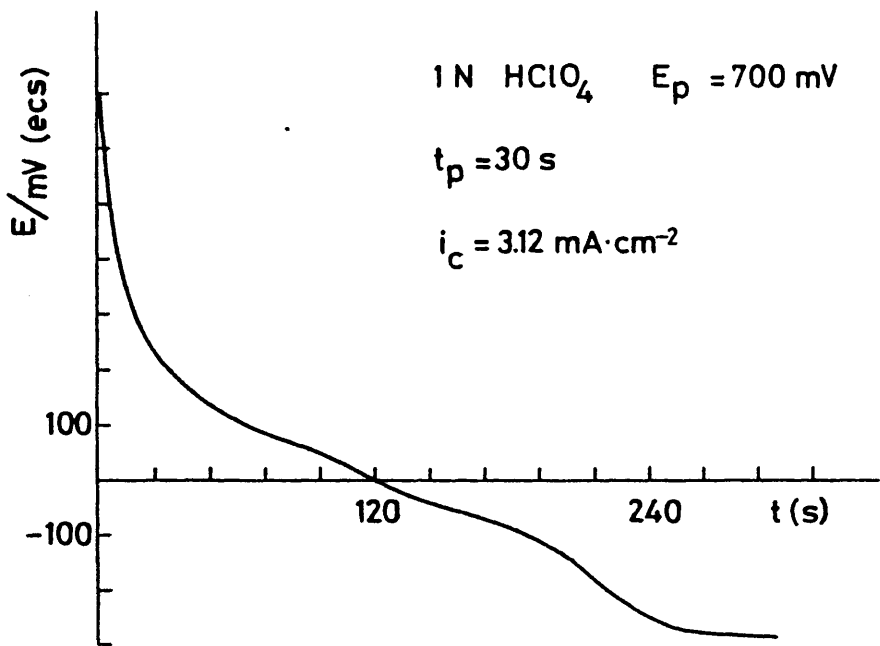


Fig. 49.- Curva de descarga después de polarizar a 700 mV (ecs) durante 30 s el electrodo Ru/Pt en HClO₄ 1N

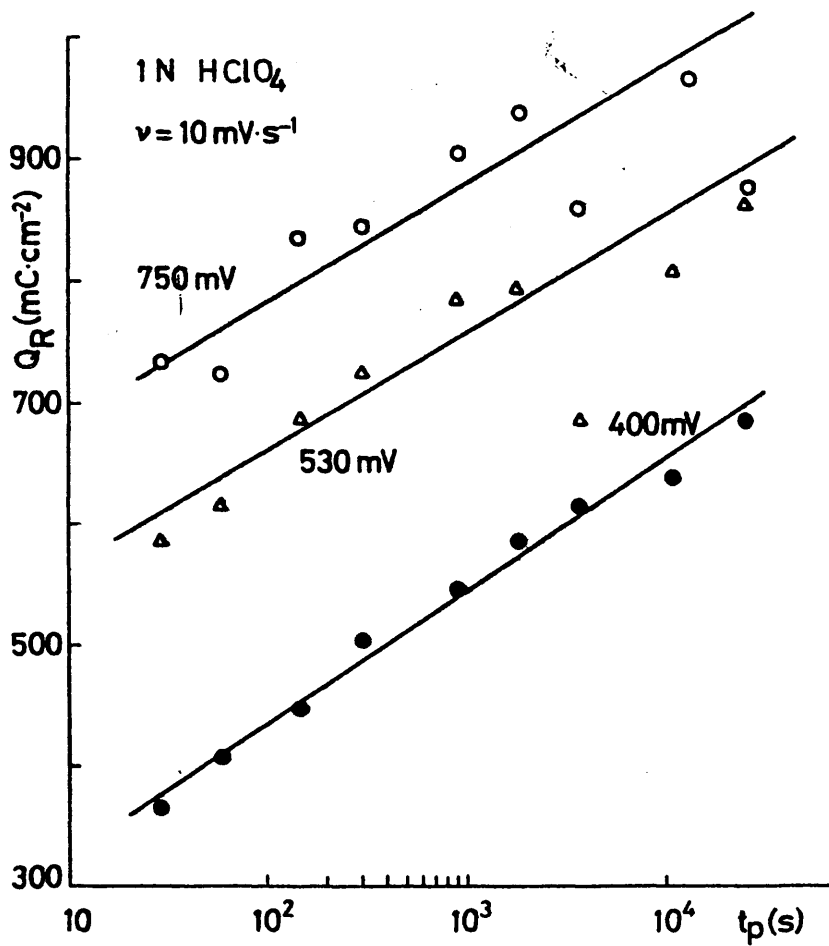


Fig. 50.- Crecimiento con el tiempo de la carga total de reducción de la capa anódica formada a distintos potenciales

tidades reducidas por voltametría a 10 mV/s son mayores que las galvanostáticas a $3,1 \text{ mA/cm}^2$, lo cual indica una distinta cinética de la reducción ya que en ambos casos la formación fue la misma.

En resumen, podemos afirmar que ambos métodos revelan dos estados de quimisorción de oxígeno cuya relación depende del potencial de adsorción y del tiempo de la misma. El oxígeno adsorbido tiende a transformarse en otro más fuertemente quimisorbido y en óxido estequiométrico, aunque su composición aún nos es desconocida bien podría ser RuO_2 . Este proceso es favorecido por el tiempo y con un alto campo eléctrico y en todo caso aparece como bastante lento.

10.3. Envejecimiento de las capas anódicas.

Estos experimentos se han llevado a cabo usando la misma técnica que el apartado anterior: se lleva al electrodo a un estado determinado de oxidación mediante un barrido de potenciales, se abre entonces el circuito y se vigila la evolución del potencial electródico durante un tiempo determinado, al cabo del cual se le aplica al electrodo un impulso de corriente y se registra la curva de carga catódica.

De este modo, se puede examinar la evolución exclusivamente química que experimenta el oxígeno adsorbido sobre el electrodo (envejecimiento), en ausencia de un campo eléctrico, y se compara con los resultados obtenidos cuando dicha evolución se realiza bajo la acción de un potencial eléctrico.

En primer lugar, se ha representado (Fig. 51) la variación con el tiempo del potencial del electrodo en la disolución HClO_4 1N después de desconectado el circuito.

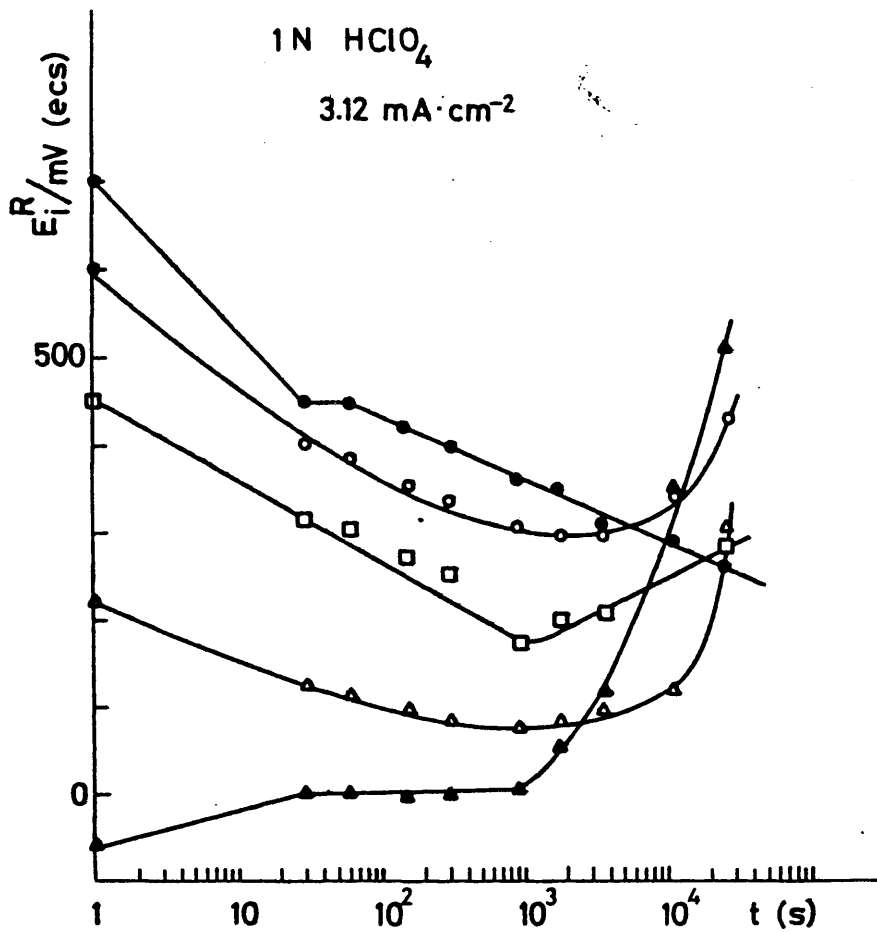


Fig. 51.- Variación del potencial electroquímico en circuito abierto en disoluciones de HClO₄ 1N con el tiempo

Se constata que:

a) Cuando el potencial del electrodo al abrir el circuito se halla en la zona de hidrógeno, esto es, entre -100 y 50 mV, dicho potencial se mantiene constante en torno a 0 mV (ecs) durante cerca de tres horas y después aumenta hasta alcanzar en algunos casos el valor de aproximadamente 500 mV al cabo de 7 horas (en la Fig. 51 se ha representado solamente la variación del potencial inicial a -60 mV por fines de claridad).

En esta zona de potenciales, al trazar después de diversos intervalos de tiempo, la curva de descarga a partir del potencial que el electrodo en circuito abierto había alcanzado en ese momento, dicha curva presenta las mismas características que la reducción galvanostática de un electrodo polarizado a ese mismo potencial. Es decir, en este caso para potenciales iniciales menores de 100 mV las curvas presentan el descenso rectilíneo capacitativo propio de una desorción, la carga de la doble capa y la descarga de hidrógeno. A potenciales mayores de 150 mV, las curvas ya presentan además un tramo horizontal en la zona de potenciales catódicos propio de la reducción de un compuesto estable. La carga eléctrica de la desorción, Q_{des} , aumenta a la par que el potencial inicial de la descarga catódica. Esta Q_{des} y el intervalo de potenciales en que transcurre el proceso son semejantes a los observados para electrodos polarizados a este mismo potencial inicial de descarga. La cantidad de óxido Q_{red} , cuando empieza a formarse, también aumenta con el potencial inicial aunque no tan rápidamente como Q_{des} .

b) En la zona de potenciales de 200 a 600 mV, el potencial electródico en circuito abierto desciende casi linealmente con $\log t$ (Fig. 51) y alcanza un mínimo al cabo de aproxi

madamente 1/2 hora, después aumenta lentamente hasta el valor citado anteriormente al cabo de 7 h. Si se examinan las curvas de descarga sobre electrodos que han sido polarizados a un mismo potencial y reducidos a partir de un mismo potencial después de haber sido expuestos en circuito abierto al electrolito durante tiempos variables, se halla que por ejemplo, para $E_p = 220$ mV (ecs), $E_i^R = 120$ mV y tiempos de exposición de 30 seg. y 3 h., la carga de desorción ha aumentado con el tiempo y la irreversibilidad de su reducción también (así, la desorción se extiende de un potencial inicial de 100 mV a -76 y -156 mV respectivamente); en la primera curva se observa otra recta antes de la descarga del hidrógeno que sugiere la reducción de un óxido estable incipiente pero esta desaparece con el tiempo. Se constata de nuevo que el tramo horizontal propio de la reducción de un compuesto estable no empieza a aparecer hasta que el electrodo alcanza los 150 mV, aproximadamente, para el potencial inicial de la curva de descarga, aunque el electrodo haya sido polarizado a potenciales más altos.

Si se compara este efecto del tiempo para $E_p = 450$ mV, $E_i^R = 280$ mV y $t_{CA} = 150$ seg. y 7 h., se observa muy claramente que en este caso ya aparece la reducción del óxido estable y que la Q_{des} decrece mientras que la Q_{red} ha aumentado con el tiempo. A polarizaciones de 600 mV, se observa el mismo fenómeno (Fig. 52) y en ambos casos, con el tiempo, toda la curva de carga se hace más reversible. En conclusión, parece pues que con el tiempo si sobre el electrodo ya se ha formado una capa de oxígeno débilmente ligado éste pasa a la disolución en parte y otra parte se convierte en un compuesto más irreversible.

Ahora bien, si comparamos el estado del electrodo cuando adquiere el mismo potencial libremente en la disolución, por

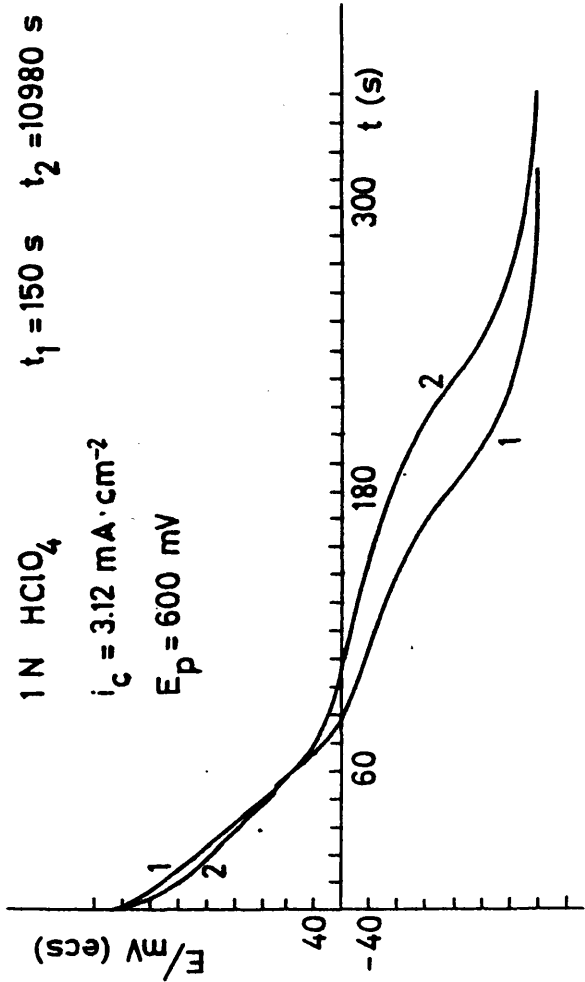


Fig. 52.- Curvas de carga catódicas de un electrodo polarizado a 600 mV, iniciadas a 350 mV después de permanecer en circuito abierto durante los tiempos (1) t_{CA} = 150 s y t_{CA} = 10.980 s (2)

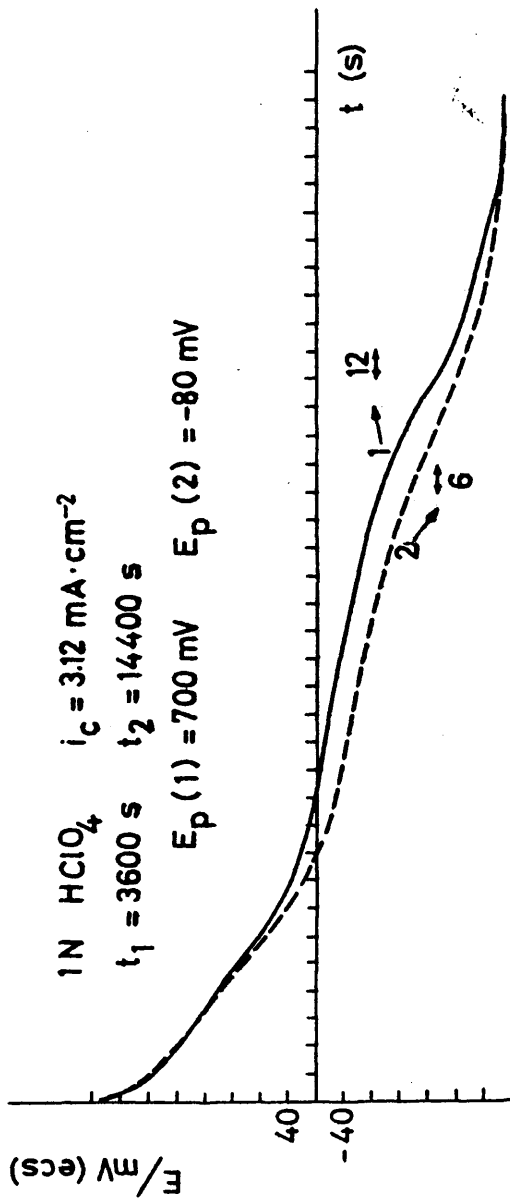


Fig. 53.- Curvas de carga catódicas correspondientes a electrodos polarizados a 700 y -80 mV e iniciadas al potencial común de 312 mV alcanzado después de $t_{CA} = 1\text{ h}$ (1) y (2) 4 horas respectivamente, en circuito abierto

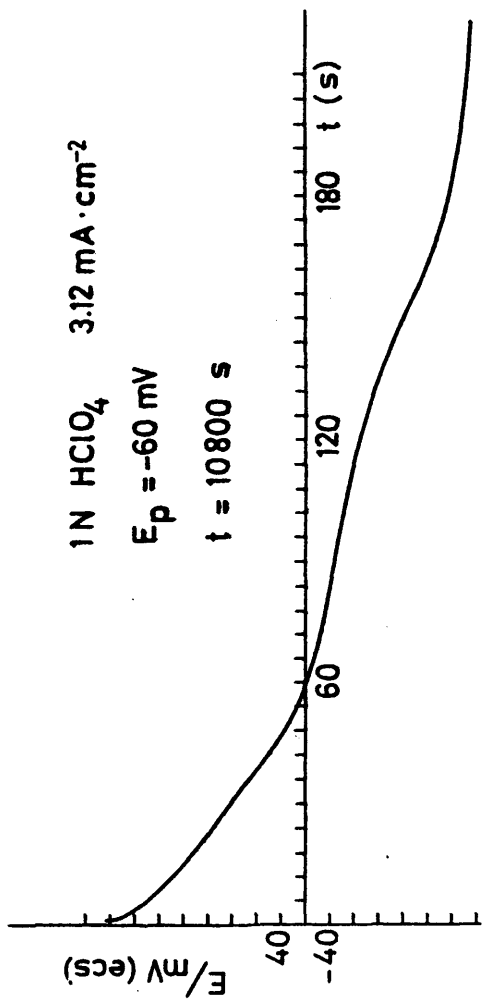


Fig. 54.- Curva de carga catódica iniciada al potencial de 350 mV alcanzado después de $t_{CA} = 3\text{ h}$ en circuito abierto y haber polarizado el electrodo a -60 mV (ecs) (compárese con Fig. 52)

ejemplo $E_i^R = 312$ mV, aunque proceda de distintas polarizaciones, $E_p = 700$ mV y $E_p = -80$ mV, y hayan transcurrido tiempos diferentes (1 y 4 h) (Fig. 53), las curvas de descarga son muy semejantes. Sin embargo las cantidades de oxígeno desorbido y reducido son notablemente mayores en el electrodo polarizado a más alto potencial, aunque el porcentaje de oxígeno desorbible es muy similar en ambos casos, 41 y 34 %, para $E_p = -80$ y 700 mV, respectivamente.

Si, por último, comparamos electrodos con el mismo E_i^R y tiempo de evolución, pero distinto potencial de polarización (Fig. 54 y 52), se remarcán curvas similares, con mayor carga total y de reducción más reversible en el electrodo polarizado a potenciales más positivos, pero la misma fracción de óxido y oxígeno desorbido. Así pues se deduce que la relación entre oxígeno adsorbido y óxido depende del potencial del electrodo en el momento de iniciar la reducción aunque la cantidad total de oxígeno dependa del potencial de polarización que le precedió, es decir, de su historia. De todos modos, e independiente de su historia, el componente estable de la capa anódica no aparece si el potencial no supera los 150 mV (ecs), aproximadamente.

c) Cuando se polariza a altos potenciales positivos (700 y 800 mV), el electrodo libre desciende rápidamente (en 30 s), se estabiliza momentáneamente en torno a 450 - 500 mV (ecs) y luego disminuye linealmente con $\log t$ sin que se estabilice dentro del período máximo de tiempo estudiado (7 h). Esto indica la formación de un óxido inestable que se reduce pero no es capaz de oxidarse de nuevo muy fácilmente.

La curva de carga del electrodo polarizado a 700 mV, trazada después de 30 s de desconectar el circuito

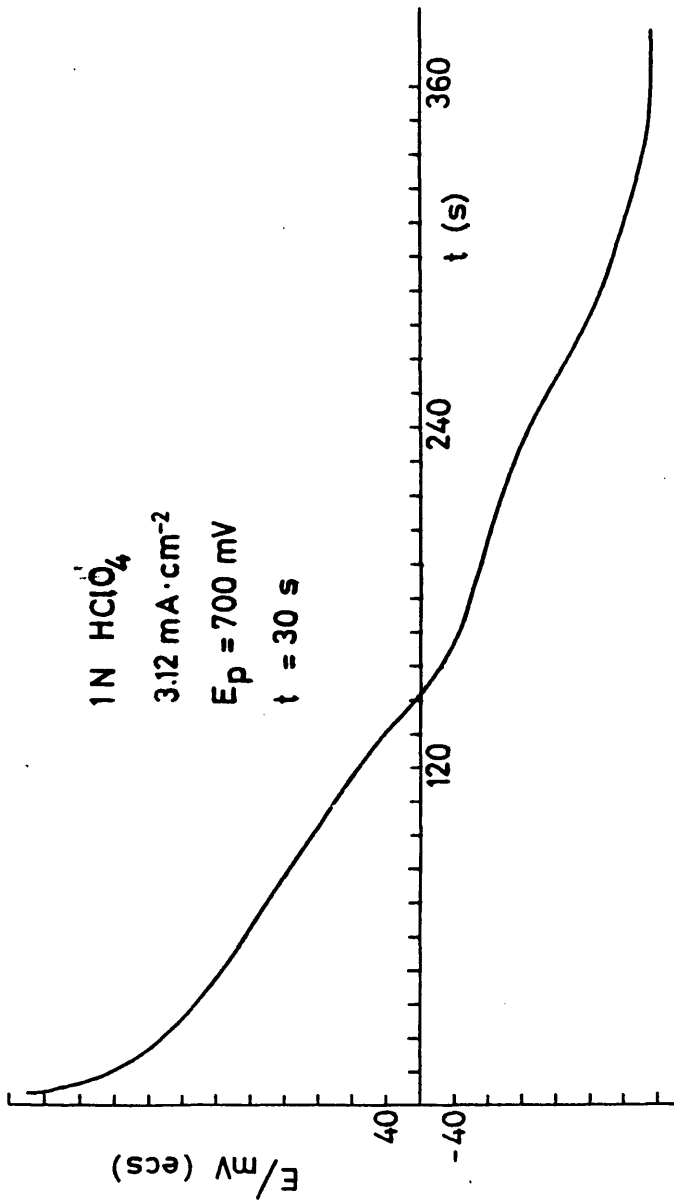


Fig. 55.- Curva de carga catódica iniciada a 460 mV después de polarizar el electrodo a 700 mV y transcurrido 30 s en circuito abierto

(Fig. 55), se puede comparar con la Fig. 49, donde el electrodo se ha polarizado potenciales durante 30 s, y la de la Fig. 53 a $t_{CA} = 1$ h. Se puede observar que a $t_p = 30$ s la curva de descarga revela dos compuestos estables, como ya se indicó en el apartado 10.2, que aún perduran 30 s después de abrir el circuito y descender el potencial a 460 mV (Fig. 55), aunque su reducción ocurre a un intervalo de potenciales más positivo y por lo tanto más reversible que cuando la capa anódica ha estado sometida aun campo eléctrico (Fig. 49). Este primer compuesto de reducción más reversible, con el tiempo, se transforma en oxígeno adsorbido el cual decrece hasta desaparecer, mientras que el compuesto más irreversible aumenta y se desplaza a zonas de potencial ligeramente más positivo donde se estabiliza, Fig. 53. No obstante, la carga total de la reducción ha aumentado y el potencial ha disminuido, lo cual sugiere que el potencial más positivo del electrodo esta debido al proceso de oxi-reducción que produce aquel compuesto estable a altos potenciales anódicos.

La fracción de capa anódica de reducción más irreversible presenta las mismas características que las observadas en las capas formadas potenciales.

A polarizaciones de 800 mV, las curvas de descarga presentan los mismos rasgos que para 700 mV pero descubren que el oxígeno adsorbido tiende a confundirse con el más quimisorbido y por lo tanto su reducción se inicia, con el tiempo, a potenciales cada vez más catódicos mientras que este último aumenta.

Se concluye pues que los experimentos a circuito abierto confirman la existencia de los dos estados energéticos del oxígeno ligado al electrodo. El oxígeno más fuertemente quimi-

sorbido no aparece hasta potenciales superiores a 150 mV en tanto que la adsorción débil se inicia en torno a los 20 mV (ecs) y con el tiempo se transforma en el primero. Esta transformación es acelerada por la acción de un campo eléctrico aunque también existe en su ausencia, de modo que el último resultado es la formación de un compuesto oxidado muy estable y de difícil reducción. En la formación del compuesto oxigenado superficial se pueden distinguir pues tres etapas: un inicial de adsorción de oxígeno cuya cantidad depende del potencial del electrodo, pero que siempre es menor que la del compuesto estable después de 60 s desde el momento en que este último aparece a $E > 150$ mV (ecs). Una segunda etapa sería la de penetración del oxígeno en el metal y que se traduciría en el aumento de la capa anódica especialmente del espesor del óxido de reducción más irreversible, y por último la transformación del oxígeno adsorbido en compuesto superficial más estable.

206

XI. RESUMEN Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La carencia de estudios sobre el comportamiento electroquímico del Ru hasta hace unos cinco años tenía su origen, por una parte, en el escaso interés técnico que presentaba este metal y por otra, en la complejidad de la química de sus compuestos, las dificultades metalúrgicas de su obtención y en el desconocimiento del método electroquímico más adecuado para investigar sus características y propiedades. La primera objeción desapareció cuando se descubrió la importancia de su óxido como electrodo estable y económico en la obtención electrolítica industrial del cloro y lejías; a la eliminación del segundo impedimento, en su aspecto electroquímico, esperamos contribuir con los resultados de este trabajo.

La reconsideración de los fenómenos observados y de los datos logrados en este trabajo nos permite resumir los resultados obtenidos y completar la discusión de los mismos, parcialmente desarrollada en los capítulos anteriores, en los puntos siguientes:

a) Las dificultades del estudio del Ru debidas a su escasez comercial persisten y ello obliga a la investigación de sus propiedades a partir de depósitos sobre otros metales. Sin embargo, este inconveniente se ha convertido en parte en ventaja ya que, como se ha demostrado a lo largo de este trabajo, los procesos electroquímicos sobre este metal son muy lentos, véase por ejemplo Fig. 10, 11 y 46, y son fenómenos de su superficie por lo que su análisis es favorecido por grandes áreas, como las de los depósitos metálicos en comparación con las del propio metal. Los substratos empleados han sido Pt, Ti, Cu y Au, y aunque sobre todos ellos se ha conseguido muy bellos depósitos, estos presentan gran porosidad sobre los dos últimos

metales, lo cual permite, en medio ácido, el ataque anódico del sustrato y el fácil desprendimiento de los depósitos. Por otro lado, el depósito de Ru sobre Ti es muy delgado y presenta gran oxidación (Tabla II) lo cual ofrece el riesgo de que ésta afecte el sustrato e interfiera o enmascare las particularidades propias del Rutenio.

Por último, la facilidad de preparación de los depósitos de Ru a partir de la disolución de Ru(NO)Cl_3 , el espesor del mismo, la estabilidad del electrolito, la aceptable reproducibilidad de las áreas, etc., ventajas experimentadas a lo largo de este trabajo, frente a los resultados rendidos por los otros baños electrolíticos en la bibliografía y también ensayados por nosotros han demostrado con creces la excelencia del baño de nitrosilo para la obtención de depósitos sobre el resto de los baños comerciales, o de laboratorio, conocidos.

En cuanto a las dificultades técnicas, la principal contribución de este trabajo consiste en demostrar que las técnicas voltamétricas y galvanostáticas usuales en la investigación electroquímica sirven para desentrañar las propiedades electrocatalíticas del Ru, siempre que se utilicen variaciones muy lentas de las variables eléctricas. Esto se dedujo, en nuestro caso, por comparación de los primeros resultados con el comportamiento del Os (39, 48), y fue sugerido también en algunos trabajos iniciales (15, 52). Con ello se resuelven con bastante claridad los procesos electródicos en las curvas voltamétricas y de carga, y se eliminan muchas confusiones e hipótesis apresuradas que se han expuesto en gran parte de la bibliografía sobre el tema.

b) El estudio de la oxidación del Ru con el método voltamétrico

tamétrico a velocidad lenta se realizó a $v = 10$ mV/s, entre un intervalo de potenciales que se extiende desde el desprendimiento de hidrógeno hasta valores positivos crecientes próximos al de desprendimiento de oxígeno. En la curva anódica, se distinguen dos máximos en la región del hidrógeno, aproximadamente en torno a -170 y -50 mV (ecs) y otro máximo en la zona del oxígeno en torno a 700 mV, este potencial puede corresponder al sistema $E_{\text{RuO}_2/\text{Ru}_2\text{O}_3}^0 = 0,937$ V (enh). Las curvas catódicas iniciadas a potenciales anódicos bajos presentan un hombro de intensidades que se convierte en dos picos a partir del potencial de 400 mV (ecs), y de nuevo en uno solo máximo a potenciales muy catódicos cuando el potencial final del barrido supera los 800 mV (ecs) Fig. 6 y 7. Esto último significa que en la capa anódica formada sobre el electrodo entre 400 y 800 mV (ecs) el oxígeno adsorbido existe en dos estados energéticos diferentes aunque las curvas galvanostáticas catódicas (véase Fig. 52 - 54) demuestran que a partir de 150 mV (ecs) ya se distinguen estos dos estados. Debemos recordar que el sistema $\text{Ru}/\text{Ru}_2\text{O}_3$ posee $E_0 = 0,738$ V (enh).

Al alcanzar el electrodo el potencial $1,1$ V (ecs) se observó fuerte desprendimiento de oxígeno y corrosión del electrodo lo que concuerda con el potencial de oxi-reducción $E_{\text{RuO}_4^-/\text{RuO}_2}^0 = 1,387$ V (enh) y con los datos publicados en la bibliografía.

La variación del potencial inicial del barrido (Fig. 8) demuestra que el primer pico anódico corresponde a oxidación de hidrógeno ad- y absorbido y que su cantidad determina la intensidad del mismo así como la del segundo máximo y la forma de la curva catódica la cual exhibe como una onda de difusión. Los

prolongados tiempos de prepolarización en la zona catódica no afectan a los picos de hidrógeno de un modo regular pero sí provocan un aumento de intensidad de corriente en la zona de la doble capa y del óxido, y del potencial de formación de este último. Lo primero puede atribuirse a los cinco minutos de agitación en circuito abierto antes de trazar las curvas y lo último a la adsorción de hidrógeno por el depósito de Ru.

La variación de la velocidad de barrido da gran información sobre los procesos electroquímicos que se detectan en los voltamogramas. Así, aunque en general la forma de las curvas del ciclo voltamétrico no varía al aumentar la velocidad de barrido, se observa que a muy baja velocidad (0,5 mV/s) en la curva anódica sólo aparece un pico de oxidación del hidrógeno seguido de una inversión de la corriente que, como se discutirá más adelante, se atribuye a la reducción química del ión ClO_4^- . A partir de velocidades de 5 mV/s, el pico de oxidación de hidrógeno se descompone en dos, y las intensidades y los potenciales de los picos, tanto en el semiciclo anódico como catódico, aumentan y se desplazan según leyes que discutimos más adelante.

La disociación del pico del hidrógeno sugiere que ha ocurrido una diferenciación de procesos debida a la distinta velocidad de los mismos y apoya fuertemente la idea de que el segundo máximo corresponde también a la oxidación de hidrógeno en este caso la desorción del mismo. El ciclado continuo a diversas velocidades parece confirmar la existencia y eliminación de hidrógeno absorbido y la desactivación de la formación de óxidos.

c) El efecto de la temperatura depende en gran manera de la velocidad de barrido estudiado (de 0,5 a 10 mV/s) se ob-

serva que la cantidad de hidrógeno desorbida decrece paralelamente a la intensidad del pico al aumentar la temperatura, aunque de modo más notable a velocidades lentas ($v = 0,5 \text{ mV/s}$) lo cual concuerda con (21, 25) y contradice los datos de (23). Los dos picos de oxidación de hidrógeno aparecen a $v > 5 \text{ mV/s}$, pero a temperaturas superiores a 35° C no se pueden distinguir aunque se aumente la velocidad. Esto último sugiere que el proceso de oxidación de hidrógeno transcurre en dos etapas de distinta velocidad que se pueden diferenciar variando la velocidad de barrido de potenciales o la temperatura del baño: la exigencia de una mayor velocidad de barrido al elevar la temperatura para distinguir los picos sugiere que uno de ellos es debido a difusión del hidrógeno a través del depósito de Ru la cual aumenta con la temperatura. Al mismo tiempo, la inversión de corriente que se manifiesta a velocidades lentas de barrido anódico crece con la temperatura lo que favorece también su captación a altas velocidades aunque esto es frenado por la escasa adsorción de hidrógeno. Este hecho apoya la hipótesis de la reducción del anión perclorato por hidrógeno atómico.

Por otro lado, la oxidación del metal se inicia a potenciales ligeramente más bajos y aumenta en intensidad con la temperatura, como ya se remarcó en (21, 25). Ahora bien, esto repercute en las curvas catódicas de modo que aumenta la relación de oxígeno más irreducible con respecto al más débilmente ligado, tendiendo ambos máximos a confundirse en uno y simultáneamente desplazarse a potenciales más positivos (Fig. 17). Esto es, la totalidad del óxido aumenta y tiende a homogeneizarse con oxígeno en un solo estado energético, de modo semejante al efecto causado por un campo eléctrico más intenso, compárense las Fig. 7 y Fig. 17, aunque el aumento de reversibilidad de

la reducción es sólo propio del efecto térmico. Al elevar la velocidad de barrido, como ello desplaza los máximos en sentido del barrido, este efecto compensa el desplazamiento negativo del potencial de oxidación del metal al elevar la temperatura y por ello, el potencial del máximo apenas se altera, así en las curvas de reducción no se observa el desplazamiento de picos sino sólo un crecimiento y su mayor reversibilidad, Fig. 18.

El efecto indicado sobre la transformación de la onda de reducción del oxígeno más débilmente ligado en pico, al aumentar la velocidad de barrido, sugiere la existencia de una reducción regida por una etapa lenta de difusión (33). Además, el efecto semejante de los altos potenciales y la temperatura sobre la constitución del óxido revela un proceso de reorganización del oxígeno adsorbido para formar un compuesto de máxima estabilidad, pero al mismo tiempo, el incremento de reversibilidad de la reducción al aumentar la temperatura sugiere una expansión o dilatación de la red del óxido superficial que favorece el libre movimiento del oxígeno y más probablemente de los protones, agentes de la reducción del metal.

d) La curva anódica en la zona de hidrógeno presenta a velocidades de barrido no excesivamente lentas (10 mV/s), y de modo más notable en electrodos de gran superficie y porosidad, dos picos de oxidación. El más catódico sólo aparece cuando el potencial inicial E_i , es más catódico que -200 mV (ecs) o si la prepolarización ha sido prolongada. El ciclado continuo (Fig. 21) y la fuerte oxidación del electrodo inhiben tanto la descarga como la desorción del hidrógeno. Las curvas catódicas iniciadas a potenciales muy bajos (≈ 70 mV) presentan una zona con intensidades positivas lo que indica un fenómeno de sobresaturación de la disolución y una polarización de concentración propias de meta-

les empapados y disolución vecina saturada de hidrógeno. Estos fenómenos apoyan la hipótesis que este primer pico se debe a un proceso de oxidación de hidrógeno, absorbido en el metal o disuelto en el electrolito, controlado por difusión, en concordancia con lo sugerido por Conway (16).

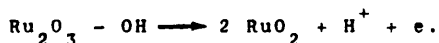
Esto es confirmado por la relación entre la intensidad del pico y velocidad del barrido donde $\frac{\Delta \log i_p}{\Delta \log v} = 0,7$ y $\frac{\Delta E_p}{\Delta \log v} = 30$ mV (Fig 12 y 13) corresponde las características de su proceso regido por difusión y en su caso el producto de concentración y coeficiente de difusión $c\sqrt{D} = 0,37 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-2}$ para el hidrógeno absorbido en el metal y $0,13 \cdot 10^{-8}$ mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1/2}$ para el H_2 disuelto en el electrolito, valores muy próximos a los calculados por Bagotzkii (17).

El segundo pico de la zona de hidrógeno, visto el efecto de la velocidad de barrido, que diferencia dos etapas en la oxidación del hidrógeno del aumento de la temperatura, que despolariza el proceso citado, la acción del ciclado continuo, etc. parece corresponder al proceso de desorción de hidrógeno adsorbido. Efectivamente las relaciones $\frac{\Delta \log i_p}{\Delta \log v} = 1$ y $\frac{\Delta E_p}{\Delta \log v} = 120$ mV obtenidas corresponden a un proceso de desadsorción de una monocapa (34). Ello permite el cálculo de la carga eléctrica de la monocapa adsorbida $Q_0 = 139 \text{ mC/cm}^2$ y del factor de rugosidad $\gamma = 500$, que coincide con el hallado por Bagotzkii (34) con otros métodos, y así mismo eludir las dificultades encontradas en todas las investigaciones para el cálculo de la citada rugosidad. Esto a su vez ha permitido el cálculo de la intensidad de intercambio de dicha desadsorción, $k_1 = 0,28 \text{ mA/cm}^2$ que también coincide con la de Bagotzkii (17).

e) Los voltamogramas anódicos sobre Ru/Pt, a pesar de

que el proceso final de oxidación es la formación de RuO_2 y el Ru pasa por varios estados de oxidación, sólo presenta un máximo de intensidades en torno a 700 mV (ecs). A velocidades de 1 mV/s se perciben, sin embargo, dos picos a 600 y 800 mV respectivamente, pero ha sido muy difícil estudiarlos por este método.

Por otro lado el mencionado pico presenta las relaciones $\frac{\Delta \log i_p}{\Delta \log v} = 0,9$ y $\Delta E_p / \Delta \log v = 140$ mV/década, lo cual indica un proceso de oxidación controlado por la adsorción irreversible de oxígeno, con intercambio de un electrón. Este proceso podría ser $\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ru}_2\text{O}_3 - \text{OH} + \text{H}^+ + e$ o bien



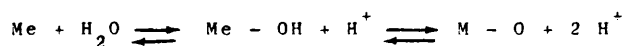
De las ecuaciones correspondientes se puede calcular la monocapa de hidróxido y la de oxígeno que coincide con la anterior de $Q_o^{\text{OH}} = 139$ mC/cm², y $Q_o^{\text{O}} = 280$ mC/cm². A partir de estos valores se demuestra que a 550 mV (ecs) se ha adsorbido una monocapa de oxígeno y se puede calcular el número de monocapas que se adsorben a lo largo del barrido de potenciales para formar el óxido. Este valor es de 4 monocapas antes de la formación de RuO_4 y desprendimiento de oxígeno gaseoso. La intensidad de intercambio del proceso de adsorción antedicho es $k_1 = 0,28 \cdot 10^{-6}$ mA/cm².

La reducción de esta capa anódica presenta dos máximos de intensidad cuya variación con la velocidad es de $\frac{\Delta \log i_p}{\Delta \log v} = 1/2$; y $\Delta E_p / \Delta \log v = -30$ mV/década para el potencial del pico más anódico y -120 mV/década para el más catódico. Esto sugiere que el más anódico corresponde a la reducción del tipo de oxígeno más débilmente ligado a través de un proceso controlado por difusión y el de reducción más irreversible por un proceso mucho más complejo. Este proceso de difusión se confirma con la

variación de la carga total de reducción con la velocidad de barrido ya que da $Q_c^{tot} = k v^{-1/2}$.

f) El crecimiento potenciales de la carga anódica medido por voltamogramas catódicos demuestra que a partir de 150 mV (ecs), dicha capa aumenta linealmente con el logaritmo del tiempo $Q_c = Q \log t + B$ dependiendo su velocidad de crecimiento del potencial aplicado. Este comportamiento está relacionado con un proceso de intercambio de posiciones entre metal y oxígeno dirigido por un campo eléctrico. A esto se debe añadir un proceso de reestructuración revelado por la forma de las curvas catódicas, las cuales presentan dos picos de reducción que varían con el tiempo. Se constata que el efecto del tiempo es semejante al de un campo eléctrico más intenso, como se comprueba por comparación de las Fig. 7 y 30. El oxígeno adsorbido se transforma en otro de reducción más irreversible.

g) El aumento de la concentración del $HClO_4$ aumenta la reacción de reducción química detectada en el barrido anódico. La acidez ejerce un efecto inhibitor sobre la formación del óxido y una supresión del oxígeno débilmente ligado mientras se forma un solo tipo de compuesto superficial oxidado de reducción más reversible. Ello indica que el oxígeno descargado proviene del H_2O de la disolución cuya adsorción es inhibida por los H^+ del medio; por otro lado, esta deshidratación impide una oxidación profunda lo que insinúa un papel importante de los protones en los cambios del estado de oxidación de la capa anódica y sugiere la oxidación por dos etapas:



favorecidas en sentido inverso por la acidez.

La influencia de la adsorción del anión se manifiesta

en los voltamogramas trazados en HCl 1N. En primer lugar, a velocidades lentas de barrido no se observa la inversión de corriente en la curva anódica, lo que demuestra definitivamente que este fenómeno es sólo propio de ClO_4^- y es favorecido por la concentración, la temperatura y la presencia de hidrógeno adsorbido. En segundo lugar, la adsorción del anión produce una disminución de la oxidación y una mayor reversibilidad de la reducción en contradicción con las predicciones de Conway y col. (53) (Fig. 34 - 39). Esta adsorción inhibe la oxidación profunda del metal; sin embargo a un mismo pH la mayor concentración de Cl^- aumenta la irreversibilidad de la reducción. En conjunto el efecto de adsorción del anión consiste en retrasar la estabilidad de la capa anódica favoreciendo la formación de capas de oxígeno débilmente ligado, aunque a altos potenciales se consiguen los mismos estados energéticos del oxígeno que en HClO_4 .

El crecimiento potencioestático de las capas anódicas formadas en medio HCl es semejante al del medio HClO_4 (Fig. 29 y 43) pero menor y más lento debido a la adsorción del anión (Fig. 32 y 42). Sin embargo a potenciales en que se distinguen dos tipos de oxígeno quimisorbido, la evolución con el tiempo de ambas fracciones es distinta, Fig. 30 y 44); en HClO_4 , ambos tipos de oxígeno, con el tiempo, tienden a formar un solo compuesto más difícilmente reducible, mientras que en HCl, se inicia con un solo tipo y con el tiempo se desglosa en dos, uno de reducción más reversible y otro crecientemente irreducible. Esto significa que el anión adsorbido retiene una fracción de oxígeno débilmente ligado mientras el resto tiende a formar un compuesto estable posiblemente a través de intercambio de posiciones entre átomos de oxígeno y de rutenio.

h) El estudio galvanostático, en el que los óxidos se forman y se reducen a intensidad constante, sólo fueron significativos en la parte de reducción ya que no se encontraron rasgos característicos en las curvas anódicas. Estas curvas de descarga presentan dos regiones que corresponden a una desorción de oxígeno y a una reducción, procesos paralelos a los caracterizados por dos picos en los barridos de potenciales catódicos (véase Fig. 6, 7 y 46) aunque dichos picos aparecen a potenciales más catódicos; esto es, que la oxidación galvanostática es más reversible que la voltamétrica.

Para posibilitar la comparación, se estudió el crecimiento potencioestático discutido en el apartado f) mediante curvas de descarga. Estas curvas presentan un tramo rectilíneo propio de una pseudo-capacidad (desorción de oxígeno) y otro casi horizontal que corresponde a una reducción de un compuesto más estable. Ambas fracciones crecen linealmente con el logaritmo del tiempo, así como su suma total, (Fig. 48). A altos potenciales, las curvas presentan dos escalones que con el tiempo tienden a fusionarse en uno solo (Fig. 49) del mismo modo que se desplazan los picos en Fig. 6 y 7. Estos resultados confirman pues los discutidos en el apartado f), sin embargo el crecimiento determinado por este método (Fig. 50) presenta velocidades independientes del potencial mientras que los dados en la Fig. 32 dependen de éste. Las cantidades reducidas en este último caso son menores, lo cual se debe atribuir a la distinta cinética de la reducción.

Por último se intentó estudiar el envejecimiento de estas capas, es decir la variación de su constitución con el tiempo, evitando su crecimiento. Se intentó eliminar este últi-

mo efecto formando la capa por voltametría y desconectando a continuación el circuito. Se trazaon curvas de descarga a tiempos diversos sobre este electrodo libre. Como puede observarse en la Fig. 51, existe una reducción y oxidación química del electrodo por la disolución que acrecienta o disminuye la capa anódica.

Con la elección de las condiciones experimentales apropiadas se demuestra que:

1ª) Los electrodos libres con un potencial menor de 150 mV (ecs) presentan curvas de descarga semejantes a los electrodos polarizados a esos mismos potenciales, es decir una pseudo-capacidad. A potenciales mayores de 150 mV ya se aprecia, además de la desorción de oxígeno, una reducción de un compuesto más estable; ambas fracciones crecen con el potencial pero más notablemente la cantidad de oxígeno desorbido.

2ª) En las mismas condiciones experimentales, si sobre el electrodo sólo existía una capa débilmente quimisorbida, esta aumenta pero se hace más irreducible (esto sólo ocurre cuando el electrodo asume potenciales menores de 150 mV); si en la capa anódica inicialmente ya había dos tipos de oxígeno quimisorbido, disminuye el débil y aumenta el más fuertemente ligado, esto es, ocurre una reestructuración (esto corresponde a electrodos con potenciales de 200 a 600 mV). Los electrodos con el mismo potencial pero diferente historia difieren en la cantidad de oxígeno total pero poseen una fracción semejante de oxígeno débil y fuertemente ligado.

3ª) Los electrodos libres a potenciales muy positivos (700 y 800 mV) presentan dos compuestos oxidados muy estables inicialmente que con el tiempo se reestructuran mediante la desaparición del compuesto más irreducible. En conjunto, la capa

anódica tiende a convertirse en un solo compuesto más irreducible y estable.

Este método, más elaborado, permitiría medir las velocidades de reestructuración de la capa anódica.

220

XII. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio del comportamiento electroquímico del Rutenio en medios ácidos, principalmente en disoluciones de HClO_4 , prestando particular atención a los procesos de oxidación del hidrógeno sobre dicho metal y los de oxidación de su superficie. Las técnicas empleadas han sido fundamentalmente la voltametría cíclica y en menor grado el método galvanostático. Como es sabido, el primero consiste en medir las variaciones de la intensidad de corriente que fluye por un electrodo al someter este a un potencial conocido cuyo valor se altera a una velocidad controlada entre dos valores límites, y el segundo se basa en el registro de las variaciones del potencial de un electrodo, con el tiempo, al imponer a este un impulso de corriente constante y conocido.

El juego de las variables eléctricas citadas más el efecto de las variaciones de la concentración, composición y temperatura del electrolito han permitido obtener una serie de datos que amplían considerablemente nuestro conocimiento de los complejos fenómenos que tienen lugar en los procesos de oxidación y reducción electrolítica de la superficie del metal. Todo lo cual nos posibilita la comparación de su comportamiento, hasta ahora poco conocido, con los de otros metales del grupo del platino y puede ayudar a formular una teoría general de los procesos de oxidación de metales.

Del conjunto de resultados expuestos a lo largo de esta Memoria se deducen las siguientes conclusiones principales:

1ª) Las dificultades que se hallan en la utilización del rutenio como electrodo se pueden obviar con la preparación de electrodepósitos de Ru sobre platino a partir de disoluciones de cloruro de nitrosilo, lo cual permite la obtención de

electrodos cuya facilidad de uso es comparable a la de los otros metales del grupo del Pt más comercialmente accesibles. Por otro lado, las técnicas electroquímicas usuales de voltametría cíclica y galvanostática rinden excelente información en el estudio del Ru, en contra de las reseñas negativas de gran parte de la bibliografía, si se aplican con variaciones muy lentas de los parámetros eléctricos característicos de estos métodos. Ello a su vez indica la naturaleza lenta de los procesos que tienen lugar sobre el electrodo de rutenio en comparación con los otros metales de su grupo.

2*) Las curvas voltamétricas lentas revelan procesos diferenciados de oxidación de hidrógeno y del metal y la reducción de los óxidos formados así como de descarga de hidrógeno. La variación de la velocidad de barrido entre 0,5 y 200 mV/s ha permitido distinguir dos etapas en la oxidación del hidrógeno sobre Ru: la primera a potenciales más catódicos, está controlada por el proceso de difusión del hidrógeno absorbido en el metal o del H₂ adherido a la superficie electródica: la segunda está determinada por la energía de adsorción del hidrógeno al metal. Estos resultados llevan al cálculo del producto $c\sqrt{D} = 0,37 \cdot 10^{-8} \text{ mol. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$ adsorbido en el metal y al de la intensidad de intercambio de desorción del hidrógeno $i_0 = 0,28 \text{ mA/cm}^2$, valores que confirman algunos datos en la bibliografía y obtenidos por otros métodos. Los barridos lentos revelan también la adsorción simultánea del oxígeno con la desorción de hidrógeno en la zona de la doble capa, dato ya conocido y que imposibilita la aplicación de los métodos usuales para la medida del área real del electrodo. Ahora bien, la diferenciación del proceso de desorción de hidrógeno ha permitido el cálculo de la carga de la monocapa de hidrógeno, $Q_0 = 140 \text{ mC/cm}^2$

y del factor de rugosidad $\gamma = 500$.

3*) Los voltamogramas anódicos delatan la adsorción continua del oxígeno desde los potenciales de la doble capa (en torno a 100 mV (ecs)) hasta los de formación de RuO_2 en torno a 700 mV (ecs), sin que los barridos de potencial o curvas de carga hayan podido diferenciar las diferentes etapas de oxidación por las que atraviesa el metal hasta la formación de este compuesto. Sin embargo, se ha podido demostrar que se adsorben hasta cuatro monocapas de oxígeno antes del desprendimiento de O_2 y la formación de RuO_4 , en torno a 1,1 V, que pasa a la disolución con corrosión del electrodo. Los resultados indican que el RuO_2 superficial es un compuesto muy irreducible, que pasiva el electrodo, y que el paso determinante de su formación es la descarga de una molécula de H_2O o la oxidación de un hidróxido con pérdida en ambos casos de un hidrógeno. La formación de RuO_2 inhibe la descarga de hidrógeno sobre el electrodo.

Por otro lado, las curvas de reducción demuestran que a partir de 150 mV el oxígeno adsorbido existe en dos estados energéticos, uno de ellos muy fuertemente ligado al metal y por lo tanto de más difícil reducción. Al aumentar el potencial estos dos estados tienden a definirse más claramente y al mismo tiempo a aproximarse hasta confundirse en un mismo estado que corresponde al RuO_2 . El semiciclo catódico no reduce completamente la capa anódica por que el ciclado continuo desactiva el electrodo.

4*) La capa anódica, constituida por los dos tipos de oxígeno indicado, crece con el potencial de oxidación y, a potencial constante, crece en espesor con el tiempo hasta un valor constante según una expresión logarítmica. La velocidad de crecimiento aumenta con el potencial aplicado. El estudio de este

crecimiento demuestra que a medida que se incorpora oxígeno a la capa superficial esta sufre una reorganización de modo que parte del oxígeno débilmente adsorbido se transforma en un compuesto más irreducible, hasta que después de largos tiempos todo el oxígeno se ha convertido en un compuesto muy estable. Este efecto del tiempo es semejante al ejercido por un campo eléctrico más intenso. La mayor parte del crecimiento de la capa anódica corresponde a la del compuesto más irreducible. Todos estos resultados apoyan la teoría de que la cinética de formación de esta capa oxidada está controlada por el proceso de intercambio de posiciones entre átomos de metal y del oxígeno.

La reducción de esta capa se realiza en dos etapas, la primera de las cuales, a potenciales más anódicos, parece estar controlada por un proceso de difusión y la segunda por un proceso cinético más complejo.

5*) La elevación de la temperatura de 5 a 50° C aumenta la reversibilidad de los procesos descritos de oxi-reducción sobre Ru y disminuye la absorción de hidrógeno. El aumento de temperatura favorece la oxidación del metal y aumenta la fracción de oxígeno más fuertemente ligado al metal, es decir, del compuesto oxigenado más irreducible, con un efecto semejante a la aplicación de un intenso campo eléctrico.

6*) La variación de la concentración y del anión del electrolito ha demostrado que el HClO_4 se reduce sobre Ru por una reacción química muy lenta en la que interviene el hidrógeno atómico adsorbido sobre el metal. Esta reacción sólo se capta a barridos muy lentos del potencial y es acelerada por una mayor concentración de ClO_4^- y el aumento de temperatura.

La mayor acidez del medio inhibe la oxidación del me-

tal y la formación de la capa oxigenada más irreducible, de modo que aumenta la reversibilidad de la reducción. Esto apoya la hipótesis de que la adsorción de oxígeno se realiza a través de la descarga de H_2O y de que la etapa determinante de la oxidación debe ser el paso de hidróxido a óxido citado en el punto 3º.

La presencia de aniones fuertemente adsorbibles, como el Cl^- , ejercen la misma influencia que la acidez, es decir, disminuyen la adsorción de oxígeno e inhiben la oxidación profunda del metal aumentando la reversibilidad de los procesos de oxi-reducción.

Así, retrasan la formación de las capas oxigenadas irreducibles, las cuales también se forman aunque a más altos potenciales, y su incremento es también logarítmico pero más lento. Las curvas de reducción demuestran que, por efecto del Cl^- , inicialmente todo el oxígeno está debilmente adsorbido y sólo a largos tiempos una fracción del mismo se convierte en un compuesto más irreducible. Esto se puede interpretar por un impedimento de la penetración y reorganización de las posiciones del oxígeno en el metal por la interferencia del ión Cl^- .

7ª) El método galvanostático sólo apareció eficaz en la técnica de las curvas catódicas, es decir en las curvas de reducción. Los resultados confirmaron los obtenidos por el método voltamétrico excepto con la salvedad de que la reducción galvanostática aparece más reversible que la voltamétrica.

Las curvas catódicas sobre electrodos en circuito abierto, después de haber formado una capa anódica, demuestran que el envejecimiento de ésta consiste en una reorganización del oxígeno adsorbido en el que la mayor parte del mismo tiende a formar un compuesto muy estable y difícilmente reducible.

Estos resultados forman una base bastante firme y alentadora para poder avanzar en el estudio de la cinética de la oxidación de los metales del grupo del Platino y la identificación de los compuestos superficiales no estequiométricos formados.

XIII. BIBLIOGRAFIA

B I B L I O G R A F I A

- (1) B.D. Mc Nicol, Chap 10. Electrocatalisys. Catalysis Vol 2. The Chemical Society (London) pág 243 (1978).
M.W. Breiter. "Electrochemical Processes in Fuel Cells". Springer (Berlín) (1969).
- (2) W.P. Griffith, "The Chemistry of the Rare Platinum Metals", Cáp IV: Ruthenium. Wiley Interscience. New York (1967), pág 126-215.
- (3) H.B. Beer, Belg. Paten N 710551 (1968); O. De Nora, Chem. Eng. Tech. 42, 222 (1970); 43, 182 (1971).
- (4) H.B. Beer, Neth. Appl. 6,606,3 02 (1966); C.A. 67 (1967) 1645 (17379 m).
- (5) S. Trasatti, J. Electroanal. Chem. 111, 125 (1980).
- (6) S.E. Livingstone, "The Chemistry of Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt", Chap 43 of Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, (1975), pág. 1189.
- (7) M. Pourbaix, "Atlas d'equilibres electrochimiques", Gauthier-Villards, Paris, (1963) pág. 343.
- (8) O.E. Zviagintzev, N.I.Kolvin, A.N.Ryabov, T.D. Autokratova y A.A.Gorynnov. Khimiya Ruteniya, Nanka (Moskow, 1965 pág 220).
- (9) G.B. Barton. Spectrochim. Acta 19, 1619 (1963).
- (10) R.E. Connick and C.R. Hurley, J.Am.Chem. Soc. 74, 5012 (1952).
- (11) A. Viste y H.B. Gray. Inorg. Chem. 3, 1113 (1964)

- (12) J.Llopis y I.M. Tordesillas "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", Vol. VI, Chap. VI-8 "Ruthenium", Marcel Dekker, Inc. New York (1976) pág 290.
- (13) V.S.Bagotzkii y col. Elektrokimiya 8, 1341 (1972)
- (14) V.S. Bagotzkii, A.M. Skundin y E.K. Tuseeva, Elektrokimiya 9, 1541 (1973).
- (15) S. Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Kozłowska y B.E. Conway, J. Electroanal. Chem. 60, 359 (1975).
- (16) Id. J. Phys. Chem. 81, 2271 (1977)
- (17) V.S. Bagotzkii, A.M.Skundin y E.K. Tuseeva. Electrochim. Acta 21, 29 (1976).
- (18) Id. Elektrokimiya 10, 601 (1974); 11, 12 (1975).
- (19) L.D. Burke y T.O.O'Meara; J. Chem. Soc. Faraday Tans I, 68, 839 (1972).
- (20) L.D. Burke, J.K.Mulcahy y S.Venkatesan; J. Electroanal. Chem. 73, 207 (1976).
- (21) L.D. Burke, J.K.Mulcahy y S.Venkatesan; id. 81, 339 (1977)
- (22) A.T. Kuhn y P.M. Wright; id. 41, 329 (1973).
- (23) R.Woods, D.A.J.Rands y D.Michell: id. 89, 11 (1978)
- (24) R. Woods; Isr.J.Chem. 18, 118 (1979)
- (25) B.E. Conway, S.Hadzi-Jordanov, H.Angerstein-Korlovska y M. Vulovic; J.Electrochem. Soc. 125, 1471 (1978).
- (26) L.D.Burke y D.P. Whelan; J.Electroanal. Chem. 103, 179 (1979).
- (27) V.V.Losev et al.: Elektrokimiya 9, 394-7 (1973).

- (28) id. An. Quim. (Madrid) 71, 1027 (1975)
- (29) id. Elektrokimiya 12, 1445 (1976).
- (30) I.E. Veselovskaya, S.D.Khodkevich, R.I.Malkina y L.M.Yakomenko; id. 10, 74 (1974).
- (31) C.Iwakura, K.Hirao y H.Tamura; Electrochim. Acta 22, 329 (1977).
- (32) N.M.Schmeleva, D.E.Levin y A.L.Rottingan; Zh.Priklad. Khim. 45, 1728 (1972).
- (33) P.Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry". Intersciencia Pub. New York (1956) Cap. 6
- (34) S.Srinivisan y E. Gileadi; Electrochim. Acta 11, 321 (1966)
- (35) E.Gileadi, E. Kirova-Eisner, J.Penciner; "Interfacial Electrochemistry" Cap 6, Addison-Wesley Pub. Co. Massachusetts (1975).
- (36) H.R.Thirsk and J.A. Harrison. "A Guide to the Study of Electrode Kinetics" Academic Press, London (1972) Cap 1-2.
- (37) L.Young y J.Smith; J.Electrochem. Soc. 126, 1972 (1979)
- (38) D.N.Buckley and L.D.Burke; J.Chem. Soc. Faraday Trans I, 71. 1447 (1975).
- (39) F. Colom, J.H.González y J.Peinado; Electroanal. Chem. 89, 397 (1978).
- (40) M.R.Tarasievich y L.A.Radiushkina; Elektrokimiya 6, 812 (1970).
- (41) C.D.Zakunbaeva y L.B. Shapovalova; React. Kinet. Catal. Letters 2, 117 (1975).

- (42) L.D.Burke y O.J.Murphy; J.Electroanal. Chem. 81, 391 (1977); 96, 19 (1979); 112, 39 (1980).
- (43) D.P.Smith; "Hydrogen in Metals" University of Chicago Press, 2ª ed. (1958).
- (44) P.Rüetchi, J.Electrochem. Soc. 114, 301 (1967); P.Rüetchi y R. F. Amlie; J.Phys. Chem. 70, 718 (1966).
- (45) R.A. Osteryoung, G. Laner and F.C. Anson; J. Electrochem. Soc 110, 926 (1963).
- (46) F. Chao y M. Costa; Compt. Rend. Acad. Sc. Paris 284 C, 603, 763 (1977).
- (47) S. Gilman; J.Electroanal. Chem. 7, 382-391 (1964)
- (48) F. Colom y J.H. González; J.Electroanal. Chem. 107, 147 (1980)
- (49) N.M.Schmeleva, E.D.Leirn y A.L.Rotinyan: Elektrokimiya 8, 1457-60 (1972).
- (50) S.Ya.Vasina y O.A.Petrii; Elektrokimiya 6, 242 (1970)
- (51) M.Sánchez Cruz (en publicación)
- (52) J.Llopis, I.M.Tordesillas y J.M.Alfayate; Electrochim. Acta 11, 623 (1966); J.Llopis y M.Vázquez: Electrochim, Acta 11, 633 (1966)
- (53) H.Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, B.Barnett and J.Mozota; J. Electroanal. Chem. 100, 417-46 (1979).

