

XXII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUÍMICA Y QUÍMICA INORGÁNICA LA PLATA 2021

ANÁLISIS TEÓRICO DE PROCESOS DE ELECTRO-ADSORCIÓN, DIFUSIÓN SUPERFICIAL Y SPILLOVER SOBRE MICROELECTRODOS

Fernandez, Wanda V.¹ y Fernández, José L.¹

¹ Instituto de Química Aplicada del Litoral (IQAL, CONICET-UNL) y Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE, FIQ-UNL). Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe (Santa Fe), Argentina.

jlfernan@fiq.unl.edu.ar

Introducción. Las reacciones electrocatalizadas se caracterizan por involucrar especies adsorbidas (intermediarios, inhibidores, etc.), cuyas conductas en muchos casos determinan la velocidad de reacción. Esta conducta no sólo está regida por los aspectos mecanísticos intrínsecos de cada reacción (por ej. la isoterma de adsorción) sino también por su dinámica superficial, que incluye la difusión superficial y posibles procesos de transferencia a través de las juntas entre dos sitios de diferentes naturalezas, más conocidos como spillover. En este contexto, se presenta un análisis teórico de la respuesta voltamétrica de un microelectrodo con geometría de disco, en el que ocurre la reacción de electro-adsorción de protón $H^+_{(dis)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$, considerando la presencia de $H^+_{(ad)}$ en el material aislante que rodea al microelectrodo (por ej. vidrio), la difusión superficial de $H^+_{(ad)}$ y $H^+_{(ad)}$ en ambas superficies, y la reacción a través de la junta microelectrodo/aislante $H^+_{(ad)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$, tal como se indica en el esquema de la Fig.1-a. El problema cinético-difusional planteado en este modelo tanto para un barrido lineal de potencial como para escalones de potencial se resolvió por el método de elementos finitos empleando el programa Comsol Multiphysics®.

Resultados. La Fig. 1-b muestra algunos voltagramas simulados, en los que pueden observarse los picos de electro-adsorción/desorción típicos de un proceso reversible. En condiciones donde la velocidad del proceso de spillover se hace significativa, estos picos se montan sobre un segundo pico (en este caso catódico). Más aun, al simular las respuestas ante escalones de potencial (Fig. 1-c) se verifica que este segundo pico corresponde a un proceso en estado estacionario sostenido por la difusión superficial.

Conclusiones: Los fenómenos de difusión superficial y spillover de especies adsorbidas pueden ser claramente detectados y estudiados por técnicas voltamétricas transientes (voltametrías de barrido) y estacionarias (curvas de polarización).

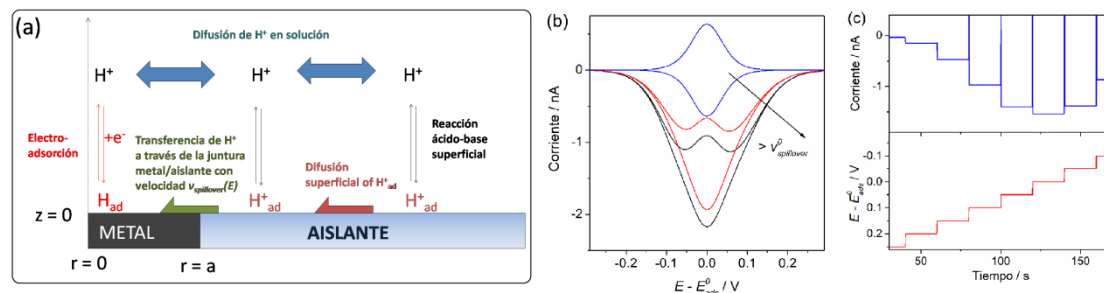


Figura 1. (a) Esquema del modelo. (b) Voltagramas cíclicos simulados. (c) Cronoamperogramas simulados.