

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE ESPECIES EN LA SUPERFICIE Pt/Au DURANTE LA OXIDACIÓN DE CO Y ÁCIDO FÓRMICO.

Paula S. Cappellari¹, Daniela Minudri¹, Alvaro Y. Tesio², Florencia Fungo¹, Rodrigo E. Palacios¹, Elena Pastor³, Gabriel A. Planes¹

¹ (IITEMA) CONICET, Universidad Nacional de Río Cuarto, Córdoba, Argentina.

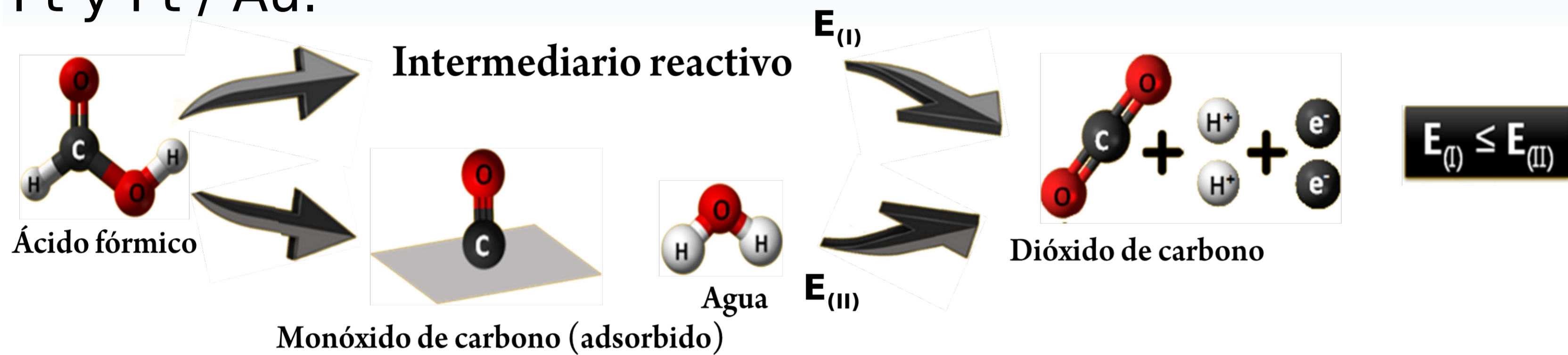
² CIDMEJu (CONICET-Universidad Nacional de Jujuy), Palpalá, Jujuy, Argentina.

³ Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, La Laguna, Tenerife, Spain

pcappellari@exa.unrc.edu.ar, dminudri@exa.unrc.edu.ar

La elucidación del mecanismo de oxidación del ácido fórmico (FAO) es de interés no solo por su potencial aplicación en la obtención de nuevas plataformas energéticas, sino también por su relevancia para comprender el rol fundamental que juega la superficie en la eficiencia catalítica.

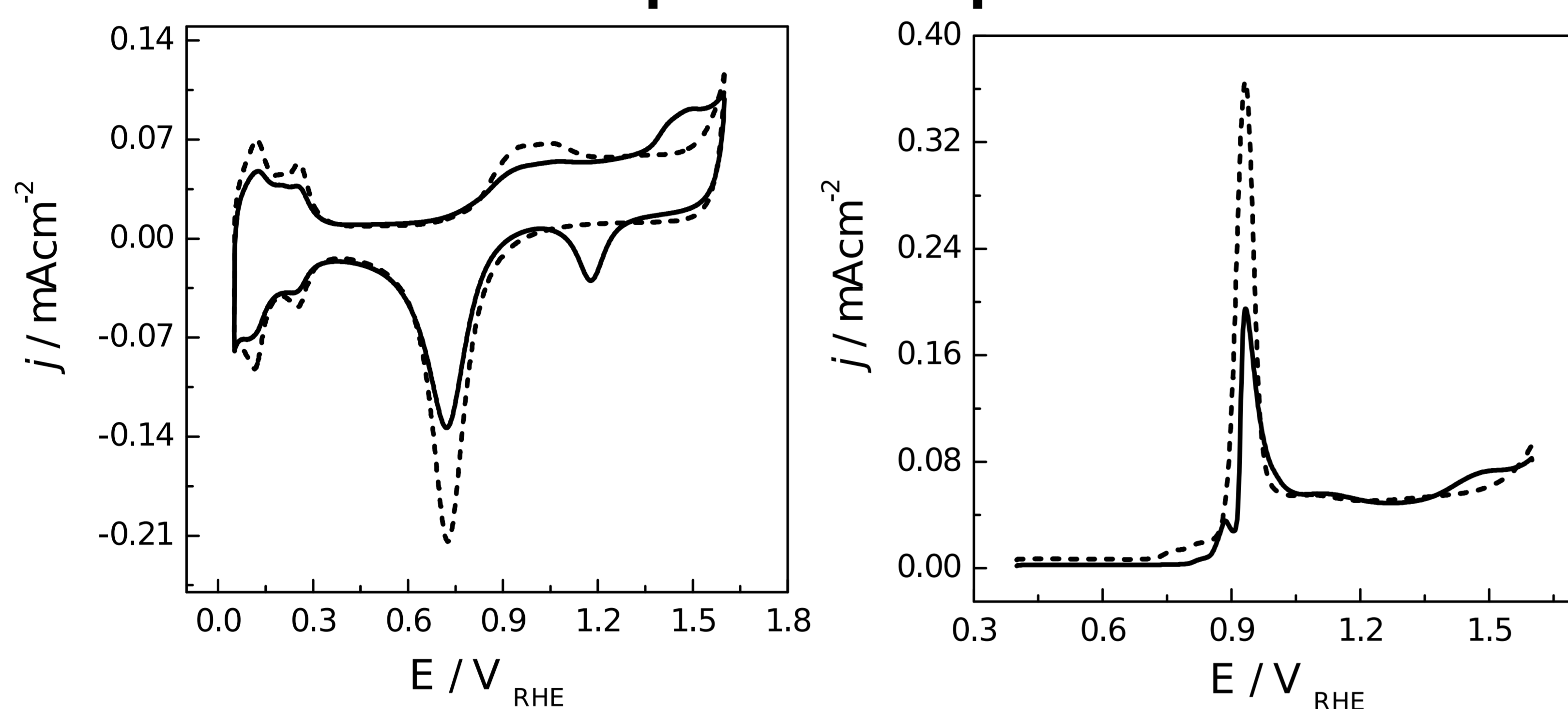
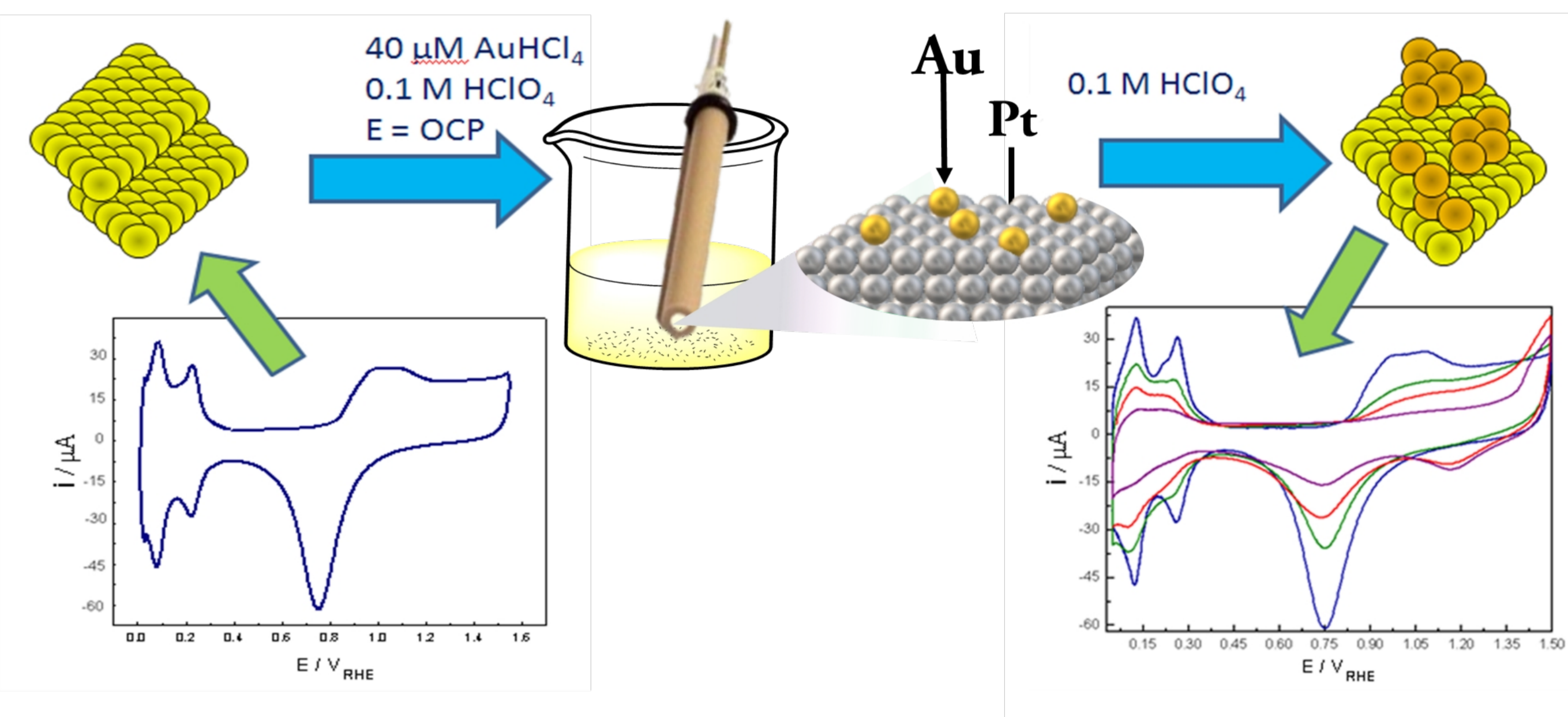
Una de las superficies catalíticas más interesantes está formada por una combinación de Pt (activo) y Au (inactivo). En este trabajo, estudiamos la adsorción y difusión de CO (experimentalmente y a partir de cálculos DFT) y H₂CO₂ en la superficie del electrodo como uno de los posibles pasos limitantes durante la oxidación de adsorbatos en electrodos de Pt y Pt / Au.



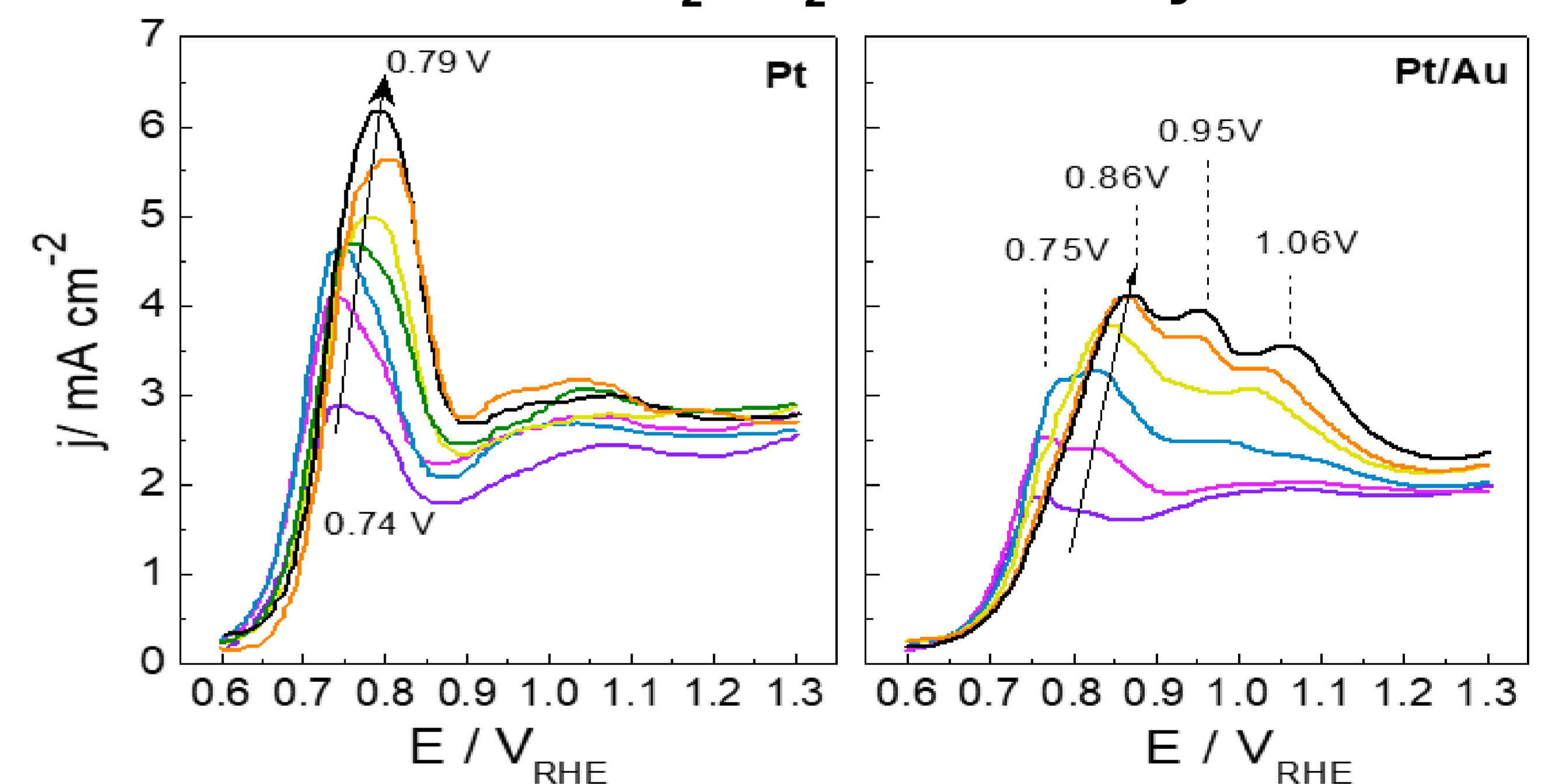
Se prepararon electrodos de Pt modificados con Au utilizando la técnica de deposición espontánea. El grado de recubrimiento superficial puede ser controlado ajustando la concentración de la disolución de Au y el tiempo de exposición del electrodo de Pt a la misma.

Resultados

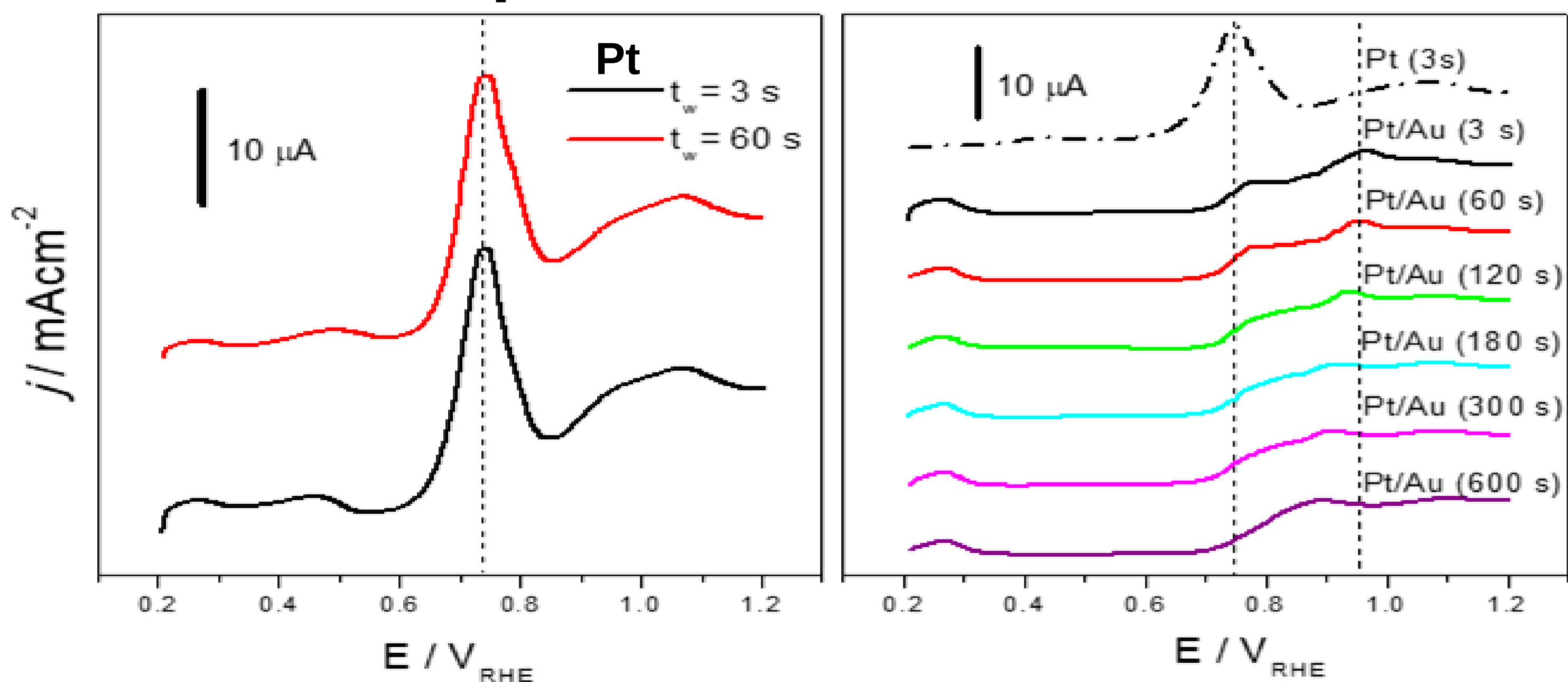
Modificación superficial del electrodo de Pt con Au utilizando el método de deposición espontánea.



Efecto de la variación de tiempo de adsorción con un mismo tiempo de espera (60s) para los adsorbatos de H₂CO₂ sobre Pt y Pt/Au



Efecto de la variación de tiempo de espera con un mismo tiempo de adsorción (3 s) para los adsorbatos de CO sobre Pt y Pt/Au



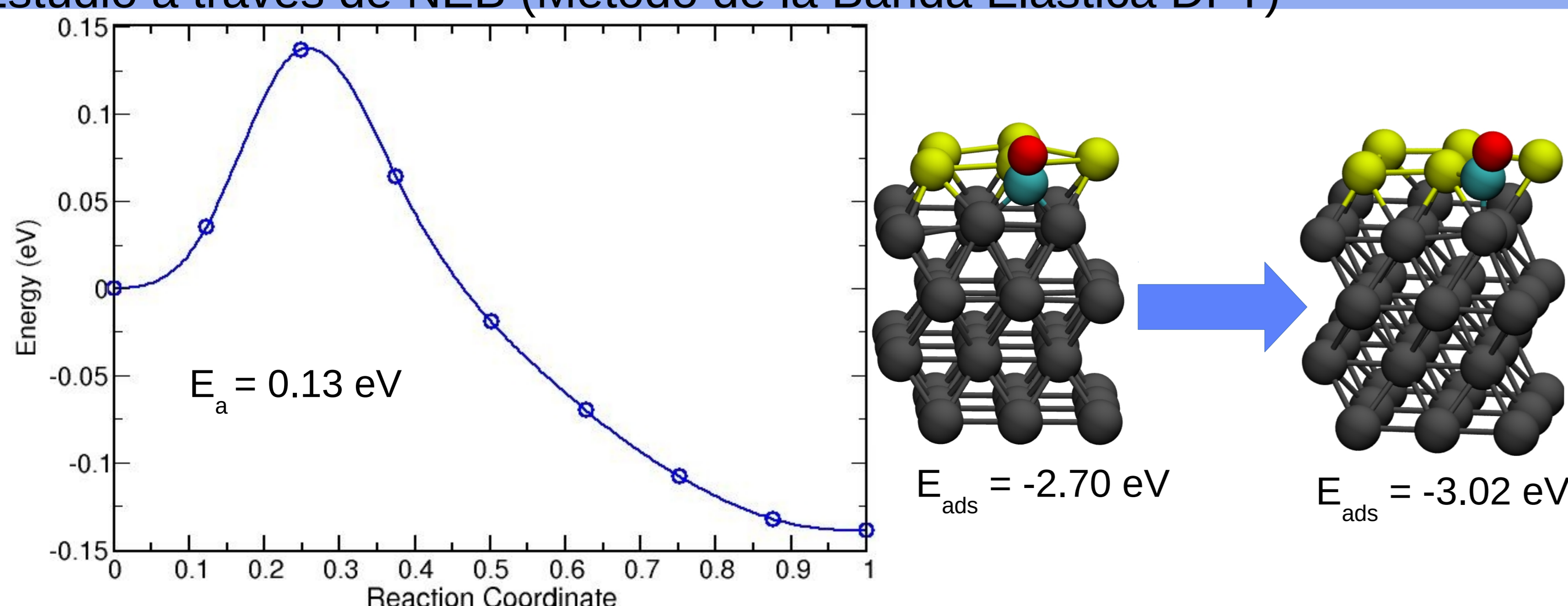
Estudio de las E_{ads} de CO mediante DFT en superficies de Pt (1 0 0) con recubrimiento parciales submonocapas de Au

Posición	Slab Pt (1 0 0)	Slab PtAu ₁	Slab PtAu ₃	Slab PtAu ₅
CO Top Pt	-1,87 eV	-	-2,02 eV	-
CO Bridge Pt	-2,11 eV	-2,18 eV	-3,43 eV	-3,02 eV
CO Hollow Pt	-1,61 eV	-2,06 eV	-	-
CO Top Au	-	-	-	-2,53 eV
CO Bridge Au	-	-1,83 eV	-2,70 eV	-2,61 eV
CO Bridge ₂ Pt	-	-2,28 eV	-1,56 eV	-2,89 eV
CO Bridge ₃ Pt	-	-2,20 eV	-2,09 eV	-2,70 eV

Los resultados muestran una fuerte dependencia con el tiempo transcurrido entre su adsorción y su eliminación para el caso de superficies de Pt/Au, pero se muestra independiente para Pt.

Difusión Superficial de CO a sitios de mayor estabilidad energética, proceso activado para PtAu₅ y sin barrera de activación para Pt (1 0 0).

Estudio a través de NEB (Método de la Banda Elástica DFT)



Conclusiones

La difusión superficial libre de reactivos a bajo potencial no es posible cuando está presente Au.

En el electrodo de Pt/Au, el Au actúa como una barrera dificultando la difusión en la superficie desde/hacia los sitios activos y el principal resultado observable es el desacoplamiento de la actividad catalítica

Agradecimientos CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la UNRC