

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.²

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. ¹wfernandez@fiq.unl.edu.ar, ²jlfernan@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.

Objetivo

Realizar un análisis teórico simulando la respuesta voltamétrica de la reacción de electro-adsorción de protón $H^+_{(dis)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$ en un microelectrodo con geometría de disco, teniendo en cuenta los procesos de difusión superficial y spillover de $H^+_{(ad)}$ y de $H^+_{(ad)}$.

Metodología

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 $H^+_{(ad)} + e^- \rightleftharpoons H^+_{(ad)}$ (mostrada en el Esquema 1) se realiza el planteo matemático del modelo que se describe en el Esquema 2, con las condiciones de borde que se listan en la Tabla 1.

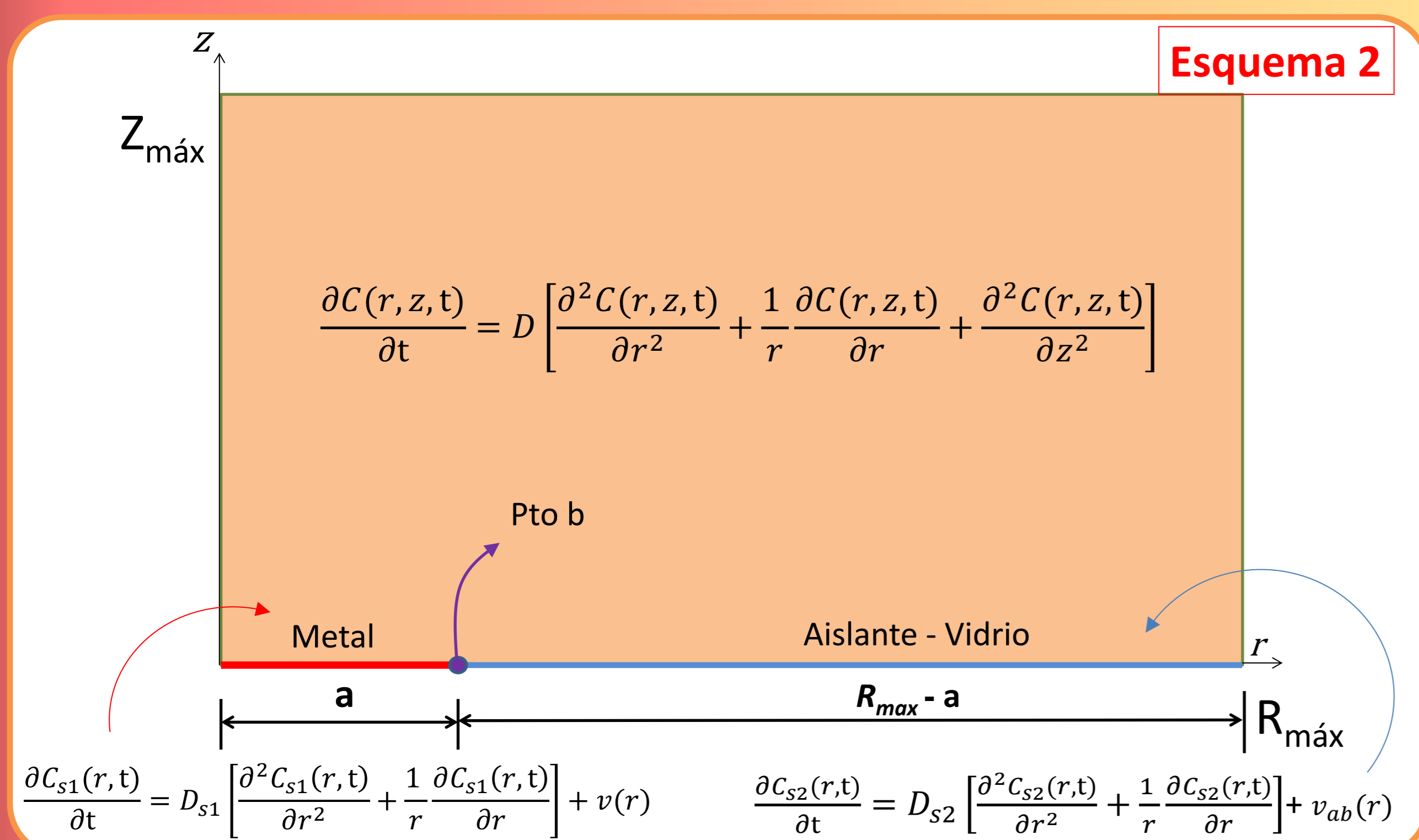
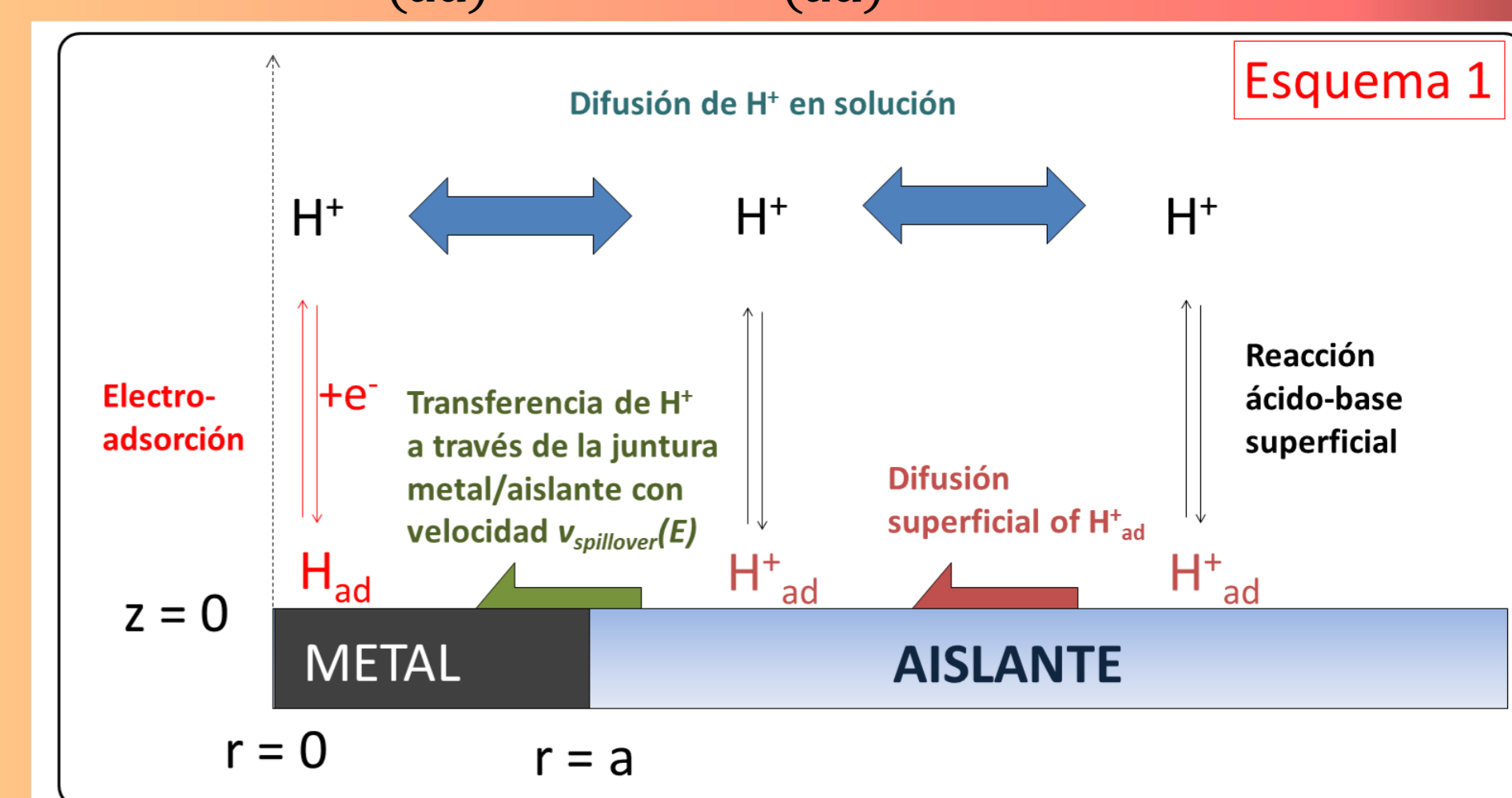


Tabla 1

Condiciones de contorno	
t = 0	
C = C*, C _{s1} = C _{s1} *, C _{s2} = C _{s2} * en todo el dominio	
t > 0	
* (r = 0, 0 ≤ z ≤ Z _{máx}): eje de simetría	
* (0 ≤ r ≤ R _{máx} , z = Z _{máx}) y (r = R _{máx} , 0 ≤ z ≤ Z _{máx}) → C = C*	
* (0 < r < a, z = 0) → $v = v_{ads}^e e^{\alpha f \eta} \left[\frac{C}{C^e} \left(\frac{1-\theta_H}{1-\theta_H^e} \right) e^{-f \eta} - \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) \right]$	
* (r = a, z = 0) → $v_{spill} = v_{spill}^e e^{\alpha f (\eta + \Delta E)} \left[\left(\frac{\theta_{H^+}}{\theta_{H^+}^e} \right) \left(\frac{1-\theta_H}{1-\theta_H^e} \right) e^{-f (\eta + \Delta E)} - \left(\frac{1-\theta_{H^+}}{1-\theta_{H^+}^e} \right) \left(\frac{\theta_H}{\theta_H^e} \right) \right]$	
• (a < r ≤ R _{máx} , z = 0) → $v_{ab} = k_{fg} \left[C(1 - \theta_{H^+}) - \frac{\theta_{H^+}}{K_g} \right]$	
Donde $\theta_i = \frac{C_{s,i}}{\Gamma_{s,i}}$; C _{s,i} : Concentración superficial Γ _{s,i} : Concentración de sitios activos	

Parámetros

v _{ads} ^e : velocidad de equilibrio de la electroadsorción	0.01 [mol/(m ² ·s)]
v _{spill} ^e : velocidad de equilibrio del spillover	1E-04 - 1E-12 [mol/(m·s)]
ΔE: diferencia del potencial de equilibrio entre el spillover y la reacción de electrodo	-0.1, 0.1 [V]
θ _H ^e : cubrimiento de equilibrio del H _{ad} para la reacción de electroadsorción	0.5
θ _{H+} ^e : cubrimiento de equilibrio del H ⁺ para el proceso de spillover	0.5
k _{fg} : constante cinética de ida de la reacción ácido-base en el material aislante	1E-03 - 1E-07 [mol/(m ² ·s)]
K _g : Constante de equilibrio ácido-base superficial del material aislante	0.1, 1, 10, 100 [m ³ /mol]
D: Coeficiente de difusión en solución	7E-09 [m ² /s]
D _{s1} y D _{s2} : Coeficiente de difusión superficial del metal y en el vidrio	3E-10 [m ² /s]
Γ _{s1} : concentración sitios de adsorción en el metal	2.18E-05 [mol/m ²]
Γ _{s2} : concentración sitios de adsorción en el vidrio	3E-05 [mol/m ²]

Tabla 2

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®, para los valores de parámetros que se indican en la Tabla 2.

Resultados

La Fig. 1 muestra voltagramas cíclicos simulados para distintos valores de v_{spill}^e, k_{fg}, K_g y ΔE, donde pueden observarse los efectos de estos procesos sobre el voltagrama clásico de electro-adsorción.

En condiciones donde la velocidad del proceso de spillover se hace significativa, estos picos se montan sobre un segundo pico (catódico o anódico, según K_g). Más aun, al simular las respuestas ante escalones de potencial (Fig. 2a) se verifica que este segundo pico corresponde a un proceso en estado estacionario sostenido por la difusión superficial radial, lo que permite obtener curvas de polarización estacionarias que reflejan exclusivamente estos fenómenos (Fig. 2b).

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

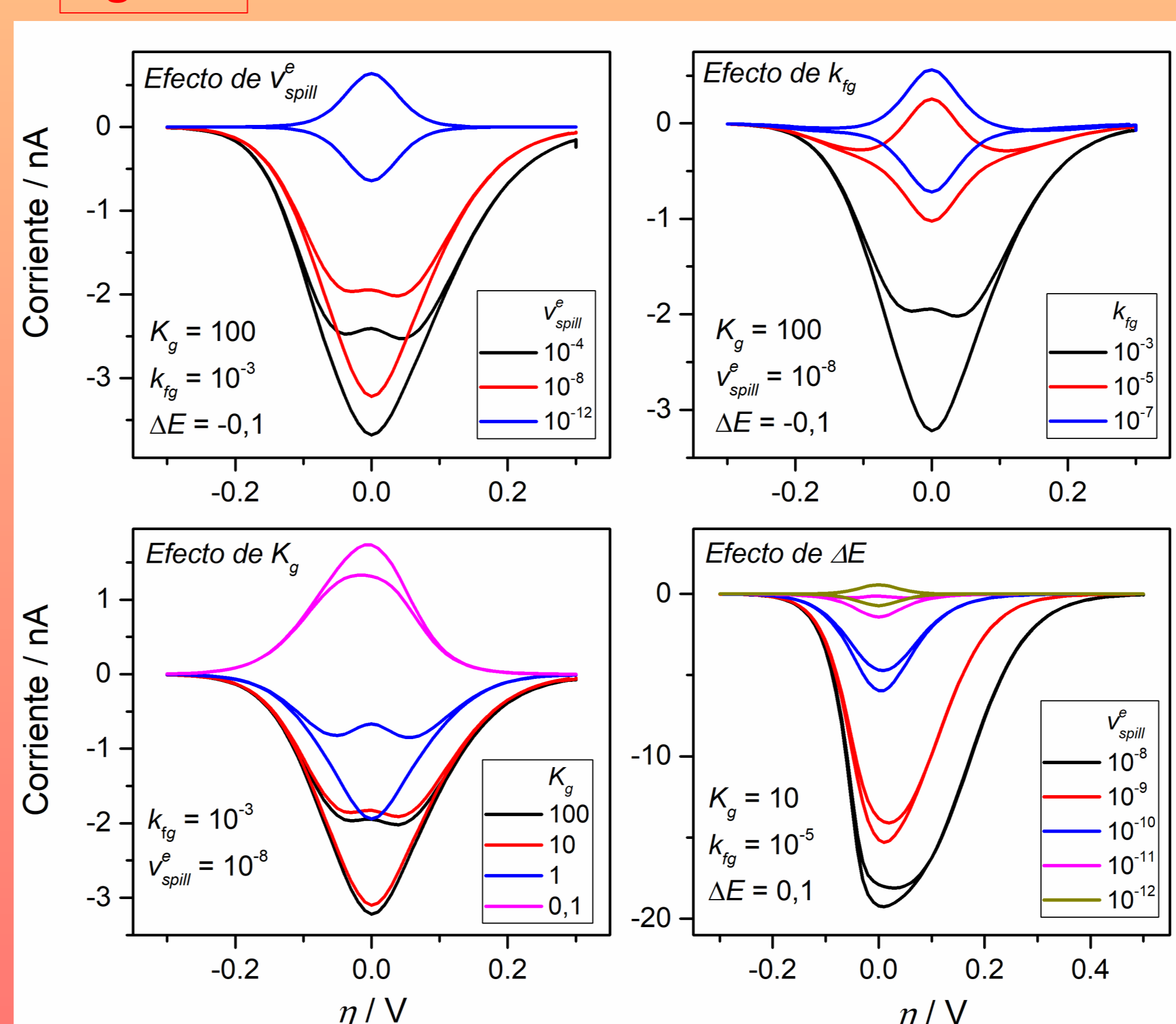


Figura 2

