

SIMULACIONES DE MONTE CARLO DINÁMICO PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE CO SOBRE SUPERFICIES METÁLICAS: UN MECANISMO LANGMUIR-HINSHELWOOD INCLUYENDO INTERACCIONES LATERALES

Ana María Gómez-Marín,* Juan Pablo Hernández-Ortiz.**

*Fundación Universitaria Luis Amigó, Tr 51ª #67B-90 Medellín – Colombia. Tel: +57 (4)4487666, Fax: +57 (4)3849797. ana.gomezin@amigo.edu.co

**Universidad Nacional de Colombia, jphernandez@unal.edu.co

Sección 14) Química Teórica Y Computacional

INTRODUCCIÓN:

Los electrodos modificados son un área muy activa en electroquímica, con muchas y variadas aplicaciones. Ellos son el componente central de numerosos dispositivos electrónicos, en los cuales usualmente el electrodo se encuentra recubierto por una delgada capa de una membrana, como en el caso de celdas de combustibles de intercambio protónico. En este último caso, las membranas poliméricas, conductoras de iones, basadas en el ácido perfluorosulfónico, usualmente son el material estándar empleado, debido a su hidrofiliidad, permeabilidad selectiva de cationes, baja resistencia al flujo de corriente y por su excelente estabilidad térmica y química [1, 2]. Por lo tanto, entender la estructura y los procesos moleculares en las interfaces electrodo/membrana es importante para el desarrollo eficiente de estos equipos [3, 4].

Aunque la naturaleza exacta del mecanismo de conducción de iones en las membranas de intercambio protónico no está bien determinada, es ampliamente aceptado el importante papel que en él juega la naturaleza bifásica de la membrana. Esta separación de fase al interior de la membrana tiene su origen en la estructura hidrofílica/hidrofóbica de los monómeros constituyentes del polímero, y, además de la conductividad iónica, también puede llegar a determinar la transferencia de masa y de electrones en los electrodos modificados [5, 6]. Adicionalmente, es sabido que las reacciones catalíticas superficiales son también muy sensibles a la estructura nanoscópica de la interface heterogénea en la que ocurren [7, 8].

En este trabajo, la cinética de reacción de la electro-oxidación de monóxido de carbono sobre superficies metálicas es estudiada por medio de técnicas de Monte Carlo Dinámico [9, 10, 11], con el fin de tratar de modelar, el efecto de la presencia de la membrana en una interfaz electrodo/membrana, a través de la formación de regiones heterogéneas sobre la superficie del electrodo, como una consecuencia de la segregación superficial inducida por la naturaleza bifásica de la membrana.

RESULTADOS:

Experimentos de despojamiento de CO han revelado modificaciones en la estructura de la capa de CO adsorbida sobre Pt(111) y una menor velocidad en su oxidación electroquímica, la cual ocurre en un pico de corriente más agudo y desplazado hacia potenciales más positivos en electrodos cubiertos con Nafion® que en electrodos no recubiertos [12]. Para simular estos resultados experimentales, se emplearon simulaciones basadas en la teoría de campo medio y en Monte Carlo Dinámico, con la hipótesis de que la membrana modifica las interacciones netas entre las moléculas adsorbidas: CO, OH y agua.

Para representar el sistema, la electro-oxidación de CO sobre superficies metálicas se describe mediante un esquema en red, siguiendo un mecanismo Langmuir-Hinshelwood, en el cual el CO reacciona con OH adsorbido, proveniente de la disociación del agua, y se incluyen interacciones entre las partículas de CO adsorbidas. Las curvas calculadas confirman que la presencia de interacciones al interior de la capa adsorbida puede determinar la respuesta electroquímica del electrodo. Para bajas velocidades de reacción de CO, interacciones netas repulsivas pueden dar origen a múltiples picos en la voltametría cíclica, especialmente si la movilidad del CO sobre la superficie es alta. Por el contrario, al comparar con los resultados experimentales sobre Pt(111), las simulaciones indican que la electro-oxidación de CO sobre electrodos cubiertos con Nafion® pueden describirse satisfactoriamente asumiendo un incremento en la atracción entre las partículas adsorbidas, indicando que la presencia de la membrana cerca al electrodo puede modificar las interacciones netas al interior de la capa adsorbida, haciéndolas más atractivas. Por lo tanto, la presencia de la membrana promueve la segregación superficial y la formación de islas.

CONCLUSIONES:

En este trabajo, un modelo en red, siguiendo un esquema Langmuir-Hinshelwood, e incluyendo atracciones entre las partículas, se desarrolla para simular la electro-oxidación de CO sobre metales. Las simulaciones empleando técnicas de Monte Carlo Dinámico muestran que este modelo puede brindar una explicación alternativa a diferentes resultados experimentales para esta reacción. Además, los resultados extienden el marco conceptual para interpretar transitorios de corriente y voltametrías cíclicas de otras reacciones que sigan un esquema de reacción similar.

REFERENCIAS

1. Kreuer, K.D. *J. Membr. Sci.* **2001**, *185*, 29–39.
2. Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4535–4586.
3. A.M. Gómez-Marín, J.P. Hernández-Ortíz, *Anal. Chim. Acta* **2014**, *844*, 15–26.
4. A.M. Gómez-Marín, J.P. Hernández-Ortíz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 1945–1956.
5. Jiang, J.; Kucernak, A. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 123–137.
6. Malevich, D.; Li, J.; Chung, M. K.; McLaughlin, C.; Schlaf, M.; Lipkowski, J. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 267–276.
7. Kornyshev, A. A.; Vorotyntsev, M. A. *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 267–270.
8. Franco, A. A.; Schott, P.; Jallut, C.; Maschke, B. *Fuel Cells* **2007**, *7*, 99–117.
9. Jansen, A.P.J. *Comput. Phys. Commun.* **1995**, *86*, 1–12.
10. Lukkien, J. J.; Segers, J. P. L.; Hilbers, P. A. J.; Gelten, R. J.; Jansen, A. P. J. *Phys. Rev. E* **1998**, *58*, 2598–2610.
11. CARLOS sitio web: <http://www.win.tue.nl/~johanl/projects/Carlos/> y <http://www.win.tue.nl/~johanl/projects/nCarlos/>. Última visita: septiembre 11 de 2014.
12. A.M. Gómez-Marín, A. Berná, J.M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20130–20140.