

EL MECANISMO DE LA ELECTRO – OXIDACIÓN DE METANOL Y ETANOL. UNA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

BIBIAN HOYOS

Escuela de procesos y energía, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín.

Recibido para revisar 15 de Abril de 2002, aceptado 30 de Octubre de 2002, versión final 30 de Noviembre de 2002.

RESUMEN: Se presenta una revisión bibliográfica del estudio de electro-oxidación de metanol y etanol en ánodos para celdas de combustible. Se muestran las dificultades principales para la comparación cuantitativa de los diversos resultados publicados, con énfasis en el resumen del estado del arte en la determinación del área de electrodos porosos y se plantean los mecanismos de las reacciones de oxidación de metanol y etanol en metales del grupo del platino, anotando las discrepancias y consensos actuales sobre el tema. Se sugieren además nuevas direcciones de investigación para trabajos futuros

PALABRAS CLAVES: Electro-Oxidación, Metanol, Etanol, Celdas electroquímicas.

ABSTRACT: In this paper it is presented a review about methanol and ethanol electro-oxidation on anodes for fuel cells. It is shown the main difficulties associated with quantitative comparison of different published results with emphasis in the state of the art of determination of areas of porous electrodes and the mechanism of methanol and ethanol oxidation reactions on the platinum group metals and commenting present day agreements and disagreements on the subject. It is also suggested new directions of research for future works.

KEYWORDS: Electro-oxidation, Methanol, Ethanol, Electrochemical cells.

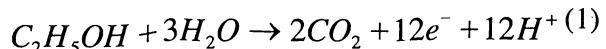
1. INTRODUCCIÓN

Los primeros desarrollos de celdas de combustible de metanol y etanol directo se llevaron a cabo en las décadas de 1950 y 1960 por Shell Co. y posteriormente por Exxon, en estas investigaciones se reconocía que la clave del éxito para la comercialización de esta tecnología era el desarrollo de catalizadores altamente efectivos para el combustible y el aire. El programa de Exxon fue abandonado al final de la década de 1970 y el de Shell en 1981, ambas decisiones se tomaron esencialmente porque no se veía que se fuera a producir un alza sustancial de los precios del petróleo en el futuro cercano a la década de 1980 y porque los analistas consideraron que la comercialización de las celdas de combustible de alcohol directo en

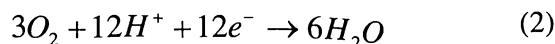
aplicaciones vehiculares era extremadamente difícil (*McNicol*, 1981).

En los últimos años, debido a la preocupación creciente por el daño ambiental causado por los motores de combustión interna, se ha retomado el interés por el desarrollo de celdas de combustible y prácticamente todas las grandes empresas productoras de vehículos están en la carrera de desarrollar autos eléctricos movidos con estas celdas (casi todas ellas tienen un prototipo en funcionamiento).

Una celda de combustible ácida de etanol directo (Figura 1) consiste esencialmente del ánodo en el cual el etanol es electro – oxidado mediante la reacción:



el cátodo, en el cual el oxígeno (generalmente proveniente del aire) es reducido para formar agua:



y el electrolito puede ser una solución ácida o una membrana polimérica de intercambio protónico.

El potencial eléctrico en el ánodo para la reacción de oxidación total, se puede calcular (considerando condiciones estándar de equilibrio), mediante datos termodinámicos

$$E^- = \frac{-\Delta G^-}{12F} \quad (3)$$

$$E^- = 0.084 \text{ V vs. ERH}$$

Con el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción en el ánodo ($-\Delta G^- = 97.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) calculado con las energías estándar de formación de las especies.

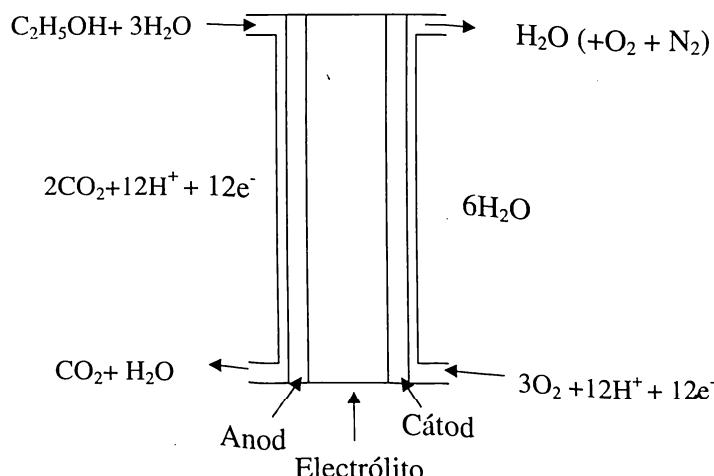
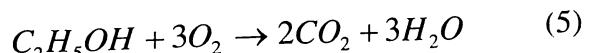


Figura.1. Esquema de una celda de combustible de etanol directo

Para la reacción catódica el potencial del electrodo es $E^+ = 1.229 \text{ V vs. ERH}$, de tal manera que la fuerza electro-motriz de una celda de combustible de etanol directo (CCED) en condiciones estándar es:

$$E_{fem} = E^+ - E^- = 1.145 \text{ V} \quad (4)$$

Lo cual corresponde a un cambio en la energía libre de Gibbs de $\Delta G = -1326.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la reacción de combustión resultante:



esto lleva a una densidad energética de $W_e = 8.01 \text{ kWh. kg}^{-1}$. Además, la eficiencia energética reversible en el potencial de equilibrio es:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{1326.7}{1367.9} = 0.970 \quad (6)$$

En la Tabla 1 se presentan cálculos termodinámicos semejantes para otros alcoholes a las condiciones estándar (agua y alcoholes en fase líquida a 25°C).

De acuerdo con los datos anteriores, los alcoholes tienen una densidad energética comparable a la de la gasolina (de 10 a 11 kWh. kg^{-1}). Además, el voltaje de cada celda en condiciones de equilibrio es muy similar al que se obtiene de una celda de hidrógeno/oxígeno bajo las mismas condiciones (1.23 V), pero lo más interesante es que la eficiencia energética de estas celdas (muy cercana a la unidad) es mucho mayor que la de las celdas de hidrógeno / oxígeno (la cual es de 0.83 a 25°C), esto hace que los alcoholes sean considerados como una alternativa muy interesante para aplicaciones en vehículos eléctricos y es una de las motivaciones principales para el desarrollo de trabajos que se ha publicado concernientes a la oxidación de alcoholes y pequeñas moléculas orgánicas.

Además de la oxidación de metanol y etanol (que se tratarán con amplio detalle más adelante), se han publicado estudios de la oxidación de propanol (Binder y otros, 1972a,b; Rodríguez y otros, 1997; Lamy y otros, 2001), butanol y 1,3 butanodiol (Li y Sun, 1998), alcoholes neopentil y benzil (González y otros, 1998), ácido fórmico (Rach y Heitbaum, 1987; Zagal y otros, 1990; Ureta-Zañartu y otros, 1995), etilen glicol (Ureta-Zañartu y otros, 1996; González y otros, 1998) y trimetoximetano (Wang y otros, 1998). De todos estos estudios se puede concluir que el metanol y el etanol son los combustibles con mayores posibilidades, y que se requiere desarrollar nuevos catalizadores para el propanol y los alcoholes superiores, pues hasta ahora las

velocidades de oxidación obtenidas son muy bajas aún a temperaturas altas (170°C) como para

competir con metanol y etanol (*Lamy y otros, 2001*).

Tabla 1. Datos termodinámicos asociados con la oxidación electroquímica de algunos alcoholes (para condiciones estándar)

Combustible	ΔG kJ mol ⁻¹	E^- V	E_{fem} V	ΔG kJ mol ⁻¹	W_e kWh kg ⁻¹	ΔH kJ mol ⁻¹	ϵ
CH ₃ OH	-9.3	0.016	1.213	-702.7	6.09	-726.7	0.967
C ₂ H ₅ OH	-97.3	0.084	1.145	-1326.7	8.01	-1367.9	0.970
C ₃ H ₇ OH	-168	0.097	1.132	-1965.3	9.10	-2023.3	0.971
C ₄ H ₉ OH	-243	0.105	1.124	-2602.1	9.77	-2676.8	0.972

En la presentación de esta revisión bibliográfica se hará especial énfasis en el recuento de los principales hallazgos experimentales del estudio de la electro-oxidación de metanol y etanol, comenzando con un análisis de las dificultades asociadas a la comparación de los diversos trabajos publicados, debido principalmente a las grandes diferencias en la construcción y caracterización de los materiales catalizadores, seguido de un resumen de los resultados más importantes obtenidos en el estudio de la oxidación de metanol, ya que estos estudios son mucho más numerosos que los correspondientes a etanol y por lo tanto pueden ser un buen punto de partida para la interpretación de los resultados para este último.

2. CONSTRUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La comparación de los resultados de las numerosas investigaciones concernientes a la electro-oxidación de metanol y etanol es difícil debido principalmente a cuatro aspectos experimentales en los cuales la comunidad investigativa presenta una gran variedad de criterios:

a). Los grupos de investigación utilizan pretratamientos de los electrodos muy diferentes antes de hacer las mediciones electroquímicas y se ha reportado que el tipo de pretratamiento puede afectar la respuesta final del catalizador soportado pero se han producido conclusiones contradictorias en cuanto a la influencia del pretratamiento de la superficie. Por ahora lo único que se puede decir es que el pre-tratamiento al que se someta el soporte (*Gunasingham y Tan, 1989; Wasmus y Kuver, 1999*) y el electrodo construido (*Rach y Heitbaum, 1987; Biswas y otros, 1996; Hu y Liu, 1999; Jae-Woo y Su-Moon, 1999; schildenberger y otros, 2000*) puede afectar la respuesta final del catalizador soportado, pero no se han establecido tendencias claras.

b). El tipo de soporte utilizado es otro aspecto de gran variedad ya que se encuentran estudios con una gran cantidad de soportes, entre otros, carbón vítreo (*Gunasingham y Tan, 1989; Liu y otros, 1998*), carbón activado (*Essalik y otros, 1995; Gloauguen y otros, 1997; Olivera y otros, 2002*), oro (*Beltowska-Brzezinska y otros, 1997; Ianniello y otros, 1999*), alúmina (*Binder y otros, 1972a,b*) y polímeros conductores (*Esteban y otros, 1989; Delime y otros, 1998 y 1999; Chu, 1998; wei-Yi y otros, 1998; Kelaidopoulou y otros, 1999*) pero lo que hace más difícil la comparación de los resultados es que prácticamente no se

- conocen estudios del efecto del soporte ni de las posibles interacciones soporte-catalizador.
- c). La técnica de preparación del catalizador también difiere mucho, lo que hace difícil las comparaciones: las dos técnicas más comunes de preparación de electrodos para celdas de combustible son impregnación (*Aboul-Gheit y Abdel-Hamid, 1995; Arai y otros, 1995; Boellaard y otros, 1995*) y electro-deposición (*Schmidt y otros, 1996; Ianniello y otros, 1999; Fujiwara y otros, 1999*). Dentro de estas dos técnicas se encuentra una gran cantidad de variantes (diferentes concentraciones, presión, temperatura, etc.) y continuamente aparecen propuestas de nuevos procedimientos (*Barnes y Dawson, 1995; Gotz y Wendt, 1998*) y no se encuentran estudios del efecto de estas técnicas de preparación en el desempeño del catalizador.
- d). La determinación del área de electrodos construidos es el cuarto aspecto que no se ha resuelto satisfactoriamente y que es importante ya que cuando un nuevo catalizador se desarrolla se debe poder establecer si una mejora se debe a un aumento del área o a una capacidad catalítica superior. Además, una determinación adecuada del área es esencial para comprender mejor el papel que juega el material de soporte en los procesos del electrodo y permite hacer comparaciones entre formas diferentes de preparar un mismo material. Los problemas al analizar el estado del arte en la determinación del área de electrodos comienzan cuando se encuentra que muchas de las técnicas analíticas miden cosas diferentes y por lo tanto muchos de los resultados de diferentes investigadores no son comparables: en algunas investigaciones se intenta determinar el área total (soporte + catalizador), en otras el área de las partículas del catalizador soportado, otros más utilizan el área geométrica del soporte y aún hay algunos que deciden no determinar ninguna. Las comparaciones se complican aún más debido a que muchos ni siquiera mencionan la técnica que utilizaron para la determinación del área.

Por ser este un tema de importancia especial se tratará a continuación con un poco de mayor detalle

2.1. Determinación del Área total de electrodos

Las técnicas para determinar el área total son electroquímicas y se basan en la determinación de la capacidad de la doble capa eléctrica.

Una de las técnicas para la determinación del área total proviene de la voltametría cíclica y consiste en determinar la dependencia lineal de la corriente con la velocidad de barrido del potencial, en aquella región del voltamograma donde el comportamiento es puramente capacitivo. Así se cumple que

$$\frac{dI}{dv} = \frac{dQ/dt}{dE/dt} = \varsigma \quad (7)$$

La otra técnica para determinar la capacidad de la doble capa es la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) la cual está definida como la aplicación de pequeñas perturbaciones a un sistema en equilibrio. Estas perturbaciones pueden ser de corriente (*Fernández y otros, 1998*) o de voltaje (*McDonald, 1978*) y las formas de perturbación más comunes son la lineal (rampa), triangular, cuadrada y sinusoidal. En la técnica EIS el equilibrio es un requisito absoluto y no se puede utilizar para estudiar procesos transitorios de múltiples etapas.

Con la capacidad de la doble capa (obtenida por voltametría cíclica o por EIS), se puede calcular el área total con la capacidad específica (C_{esp})

$$\frac{\varsigma}{C_{esp}} = \frac{\varsigma}{\varsigma/A} = A \quad (8)$$

El valor de la capacidad específica es de difícil determinación aún para electrodos lisos y para evitar ese escollo, algunos investigadores argumentan que la capacidad específica de un

electrodo poroso es prácticamente independiente de la cantidad de catalizador soportado y escogen un valor de capacidad específica de los reportados en la literatura (*Nkeng y otros, 1998*).

Las dificultades de este modo de determinación del área se pueden poner en evidencia cuando se hace una revisión de las capacidades específicas empleadas por diversos autores: 15 a 17 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para catalizadores metálicos (incluyendo mercurio) (*Burke y Murphy, 1979; Fernández y otros, 1998*). De 105 a 110 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para aleaciones de Pt_{0.5}Ru_{0.5} (*Binder y otros, 1972b*). Para superficies con óxidos se presentan las mayores discrepancias: Fernández y otros en 1998 determinan para electrodos de RuO₂ sobre titanio valores de 13 a 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pero Burke y Murphy en 1979 habían establecido 142 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para los mismos electrodos. Por otra parte Fernández reporta valores de 50 a 80 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ empleados en otras investigaciones y Nkeng escoge 60 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ para su estudio.

La selección de un valor dentro de esos intervalos afecta el cálculo del área y muestra una de las causas por las que los datos de investigadores diferentes, la gran mayoría de las veces, no son cuantitativamente comparables aún cuando utilizan el mismo método.

Como una consideración final de esta técnica se puede decir que su validez y las posibles mejoras se deben analizar de manera crítica en futuras investigaciones.

2.2. Determinación del área del catalizador soportado

En las técnicas de medición del área de las partículas se presentan tres tendencias importantes: técnicas de adsorción no electroquímicas, técnicas de adsorción electroquímicas y modelos geométricos de cristales.

Dentro de las técnicas de adsorción no electroquímica se encuentran la BET y la adsorción de iones Zn²⁺ en solución.

La técnica BET es probablemente la menos empleada para estudios de electrodos pues se ha encontrado evidencia (*Burke y Murphy, 1979*) de

especies adsorbidas como H₂O, CO y O₂ que impiden el paso de los gases utilizados en la técnica BET pero esas especies adsorbidas pueden participar en reacciones redox y por lo tanto estos sitios sí aparecen registrados en una voltametría cíclica.

La adsorción de iones Zn²⁺ se ha utilizado para determinar el área de electrodos de óxidos soportados, pero esta técnica puede producir resultados de difícil interpretación y algunos han llegado a la conclusión de que la técnica no mide el área de las partículas sino "una representación proporcional al área superficial total". (*Nkeng y otros, 1998*). En ese mismo trabajo se muestra que las fuentes de error principales de este método provienen del hecho que el zinc tiene la capacidad de adsorberse también en varios tipos de soporte en una cantidad pequeña, pero no despreciable y que el valor, muchas veces empleado, de 0,17 nm^2 para la superficie ocupada por un ión de zinc no se debe tomar como un valor general para todas las situaciones.

Dentro de las técnicas de adsorción electroquímica se encuentran las determinaciones por voltametría cíclica de la carga eléctrica que pasa por el electrodo en el proceso de adsorción o desorción de especies, principalmente H₂, O₂ o CO (*Judice de Souza y otros, 2000*). El tipo de molécula empleado para la adsorción / desorción depende del catalizador que se deseé analizar. La carga asociada con la adsorción o desorción se mide por integración de la corriente bajo los picos respectivos para ese proceso y el área del electrodo se calcula generalmente bajo el supuesto de una mono capa de material adsorbido y con el conocimiento de la carga específica de la especie adsorbida sobre el material del electrodo.

Las dificultades de estas determinaciones están en que se debe seleccionar una línea base de integración y diferentes autores presentan diferentes formas de escogerla (*Binder y otros, 1972b; Hubbard y otros, 1978; Essalik y otros, 1995*) y que el intervalo del voltamograma en el cual se debe hacer la integración no está inequívocamente delimitado. Por otra parte, aún para el electrodo de platino (que es el más estudiado hasta ahora) aparecen complicaciones adicionales debido a las suposiciones del método: en el estudio detallado de Hubbard y otros, de 1978, se encuentra que el platino (111) y el

platino policristalino adsorben 10% más de hidrógeno que el esperado basado en la suposición de un átomo de hidrógeno por átomo de platino (cabe anotar que este cálculo está basado en la suposición de cristales perfectos). Además, se ha encontrado, por NMR, que la aplicación de ciclos voltamétricos múltiples a electrodos de platino soportados en grafito aumenta paulatinamente los tamaños de partícula del platino, de tal manera que se modifica el área al mismo tiempo que se la mide (*Rice y otros, 1998*). Finalmente, los diferentes investigadores toman valores distintos de la carga específica del material adsorbido, por ejemplo para la determinación del área de electrodos de platino por adsorción / desorción de hidrógeno se encuentran valores de carga específica que van desde $198 \mu\text{C cm}^{-2}$ hasta $264 \mu\text{C cm}^{-2}$.

La tercera técnica de determinación del área de las partículas de catalizador se basa en modelos geométricos que simulan el tamaño de partícula y distribución de superficies cristalográficas asociadas con átomos en bordes, vértices y planos cristalográficos. El objetivo de esta técnica es determinar la fracción de átomos del catalizador que están expuestos en la superficie y con el conocimiento de la cantidad total de átomos cargado en el soporte, se puede calcular el área superficial de los granos.

En los modelos más aceptados de geometrías de cristales se supone que a) la forma de las partículas es tal que su energía libre es mínima y b) Los átomos en exceso de los requeridos para completar una estructura geométrica están localizados en sitios que producen una partícula tan esférica como sea posible. Aunque una pequeñas partículas de catalizador a través de un modelo definido de geometría se ha criticado anteriormente (*Mukerjee, 1990*)

El valor que se obtiene de la fracción de átomos expuesta depende de la geometría de cristal que se suponga. En el trabajo de Borodzincki y Bonarowska, (1997) se presentan las ecuaciones para determinar la fracción de átomos expuesta para seis tipos de cristales: cubooctahedro perfecto, bipirámide truncada, dodecaedro rombico, cubooctaedro imperfecto max B5, cubooctaedro MM e icosaedro. También presentan una relación “universal” para calcular la fracción de átomos expuesta cuando

se dispone de una distribución de tamaños de partícula obtenida por TEM, pero la expresión no es válida para cristales muy pequeños (útil para $d_{partícula} > 24 d_{átomo}$), lo que limita la aplicación de esta técnica.

Finalmente se puede decir que algunos autores, ante las dificultades existentes para una determinación adecuada del área de electrodos, han optado por no medir el área (*Schmidt y otros, 1996; Tremiliosi-Filho y otros, 1998 Fujiwara y otros, 1999*) o por reportar sus resultados con respecto al área geométrica proyectada del soporte (*Cox y Pletcher, 1990*), o por unidad de masa del catalizador (*Olivera y otros, 2002*) pero por este camino siempre queda un manto de duda en cuanto a si los catalizadores desarrollados por estos investigadores deben su respuesta a una actividad catalítica específica mayor o simplemente a un aumento en el área. Además, esta opción no permite hacer comparaciones confiables ni siquiera entre los electrodos preparados por una misma persona.

Después de hacer un recorrido por las principales técnicas de determinación del área de electrodos, es claro que el tema no tiene una solución satisfactoria hasta el momento, pues todas las técnicas tienen deficiencias que se deben tener en cuenta en el momento de su utilización. Este tema es por lo tanto un aspecto que se debe mirar con cuidado en todas las investigaciones de catalizadores soportados y se debe incentivar a los investigadores a tratar de encontrar una manera más apropiada de hacer determinaciones de área.

No obstante las dificultades para comparar los resultados de las diferentes investigaciones, se pueden hacer comparaciones cualitativas del comportamiento de los catalizadores para la electro-oxidación de metanol y etanol lo cual es el tema de las dos secciones siguientes.

3. ELECTRO - OXIDACIÓN DE METANOL.

En la literatura de los últimos 15 años concerniente a la oxidación de metanol en celdas de combustible se pueden observar dos tendencias claras: un gran número de publicaciones que contienen la búsqueda de datos

fundamentales en los cuales se quiere lograr un entendimiento básico de los mecanismos de la oxidación de metanol en diferentes catalizadores, con un gran énfasis en el estudio de sistemas y condiciones muy bien caracterizadas, con análisis del desempeño de orientaciones cristalinas específicas y en metales promotores sobre superficies policristalinas bien definidas.

El otro tipo de estudios trata directamente con el desarrollo de celdas de combustible de metanol proporcionando datos de eficiencia, detalles de las condiciones de operación, preparación del ensamblaje membrana-electrodo, nuevos diseños de celdas o de componentes específicos, etc. Del análisis de todos estos trabajos se puede observar que las celdas de combustible de metanol con electrólito polimérico sólido serán probablemente las primeras en ser comercializadas y consecuentemente una gran cantidad de trabajos concernientes al desarrollo y desempeño de membranas se están publicando constantemente (*Giorgi y otros, 1998; Antoine y otros, 1998, Lee y otros, 1998b*).

Por ser del tema específico de este trabajo, la revisión bibliográfica que se presenta aquí se centrará exclusivamente en el primer tipo de estudio descrito anteriormente.

El mecanismo global para la electro-oxidación de metanol se puede resumir en términos de dos grandes etapas:

1. Electro adsorción del metanol en el metal catalizador produciendo intermediarios adsorbidos
2. Adición de oxígeno al intermediario adsorbido para generar CO₂.

Sólo algunos metales del grupo del platino, con posibilidades de ser utilizados en electrodos de una celda de combustible, presentan la doble característica de tener capacidad para adsorber metanol en medio ácido y además la actividad catalítica y estabilidad apropiadas.

3.1. Oxidación de metanol en platino

El platino es el metal que se ha estudiado más extensivamente para la electro-oxidación de

metanol, pero a pesar del gran número de artículos publicados sobre el tema, el mecanismo de la reacción que tiene lugar no se ha comprendido completamente.

La primera etapa del mecanismo (electro adsorción) es bastante difícil de estudiar y no se cuenta con un modelo completamente satisfactorio. Sólo recientemente Hamnett (1997) propuso un mecanismo detallado para la electro-adsorción de metanol en platino, en el cual se tiene en cuenta la adsorción inicial del metanol en los escalones de los depósitos de platino y la movilidad de las especies adsorbidas en las terrazas del metal. Pero esta propuesta del mecanismo de electro-adsorción, aunque bastante interesante y de amplia aceptación, aún no está completamente soportada por resultados experimentales claros y algunos la consideran simplemente como especulaciones de un fenómeno que está todavía sin comprensión plena (*Wasmus y Kuver, 1999*).

Un esquema de la electro-adsorción disociativa del metanol en electrodos de platino propuesta por Hamnett en 1997, se puede observar en la Figura 2.

Aquí se deben resaltar algunas observaciones experimentales importantes que han hecho diversos grupos de investigación:

1. El principal intermediario adsorbido en la región de bajos potenciales y para concentraciones altas de metanol, parece ser el CO unido con un solo enlace al platino (Pt-C=O). A bajas concentraciones de metanol, la presencia de Pt₃COH está favorecida, aunque también se han detectado varias formas de CO adsorbido (*Burstein y otros, 1997*) y parece que las diferencias energéticas entre las diferentes formas de la unión del CO con el platino son muy pequeñas.
2. A potenciales por encima de aprox. 0.5 V vs. el electrodo de referencia de hidrógeno (ERH) hay una pérdida constante del CO adsorbido (CO_{ads}) en la superficie del platino y hay producción de CO₂. Por encima de 0.7 V la superficie queda prácticamente libre de CO_{ads}.
3. La adsorción estable del CO en platino parece ocurrir con la formación de islas del adsorbato y la actividad catalítica parece

- estar restringida a la parte exterior de esas islas.
4. El CO_{ads} tiene una alta movilidad, la cual está facilitada probablemente por la multiplicidad de enlaces con los que el CO se puede adsorber y en las pequeñas diferencias energéticas que tienen estas especies.
 5. La morfología parece tener un papel muy importante en la electro-actividad del platino, mostrándose el platino rugoso con mucha mayor actividad que el platino liso (*Mukerjee, 1990*). Este crecimiento de la actividad del platino rugoso se ha asociado (en soluciones de ácido sulfúrico) con una disminución del HSO₄⁻ fuertemente adsorbido (efecto analizado anteriormente por *Armand y Clavilier* en 1989 y mencionado posteriormente por *Tripkovic y otros* en 1998) y porque la presencia de escalones se ha vinculado con las primeras fases de adsorción de metanol.
 6. La adsorción inicial de metanol en platino se inhibe por la adsorción de algunos aniones: los iones bromuro y yoduro frenan completamente el proceso; el cloruro y los fosfatos inhiben fuertemente la oxidación y el sulfato sólo es un inhibidor a altas concentraciones (*Schmidt y otros, 1998*).
 7. Los estudios de la adsorción y oxidación de metanol en superficies de platino con alguna orientación cristalina específica muestran una considerable sensibilidad a los índices de Miller de esas superficies (*Hubbard y otros, 1978; Sriramulu y otros, 1998; Tremiliosi-Filho y otros, 1999*): La adsorción de

metanol para formar CO adsorbido con un solo enlace es mayor en superficies Pt(100). Algunos estudios (*Papautsis y otros, 1993*) han mostrado que en esta superficie la adsorción de metanol tiene lugar inicialmente con enlaces múltiples y con el tiempo estas especies se convierten a Pt-CO o posiblemente Pt-CHO. En Pt(211), Pt(110) y Pt(111) el adsorbato presente está esencialmente unido con enlaces múltiples (*Sriramulu y otros, 1998; Tripkovic y otros, 1998*).

8. En el estudio de McNicol y otros (1977) se establece una influencia importante de las condiciones del pre-tratamiento de electrodos de platino soportados en carbón. En ese trabajo se concluye que el pre-tratamiento del catalizador por calentamiento en atmósfera de hidrógeno incrementa la actividad catalítica a la oxidación de metanol, mientras que con el tratamiento con aire a la misma temperatura el incremento en la actividad catalítica es mucho menor. Pero, en el estudio posterior de Biswas y otros (1996) se concluye que esos electrodos preparados en H₂ o aire presentan casi la misma actividad específica a la oxidación de metanol y que la diferencia se da en las áreas que se pueden obtener: el tratamiento con hidrógeno a 220 °C produce cinco veces más área que con aire a la misma temperatura. Es decir, que el incremento no es de actividad catalítica sino de área. En este tema no se ha llegado a consensos claros.

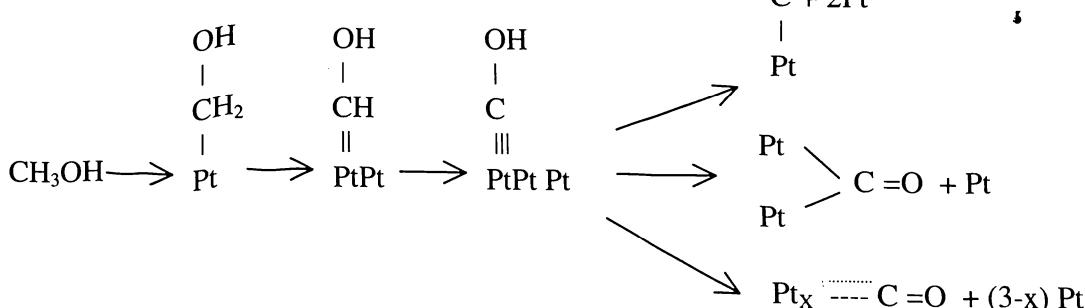


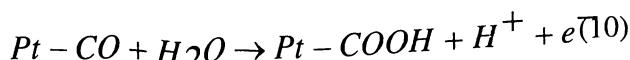
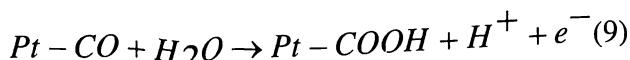
Figura. 2. Esquema de las etapas de la adsorción disociativa del metanol en platino

Como se puede observar, todavía existen áreas de incertidumbre sobre los detalles del proceso de adsorción de metanol en platino. Estas discrepancias surgen entre otras razones por las diferencias en la caracterización de electrodos y debido a la existencia de múltiples caminos posibles con energías de activación similares. Sin embargo, prácticamente hay un consenso en que la etapa de electro adsorción se puede resumir como:

- Adsorción inicial del metanol en sitios energéticamente favorecidos (posiblemente los escalones)
- Movilidad de las especies adsorbidas hacia las terrazas para formar islas
- Pérdida secuencial de protones del metanol para formar una serie de intermediarios fuertemente adsorbidos (CO_{ads}) con enlaces múltiples.

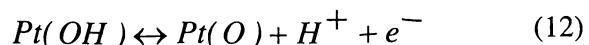
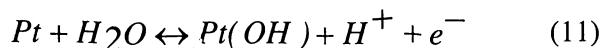
Esto último ha conducido a la apertura de una sub-área de investigación para la oxidación total de CO (GaisTEGER y otros, 1995a,c; Couto y otros, 1996; Grgur y otros, 1998; Jusys y otros, 1999;) pues es necesario estudiar esta reacción para las celdas de combustible que utilizan hidrógeno proveniente de una planta de reformado (Ogden y otros, 1999) y en general para todas las celdas que utilicen especies combustibles con átomos de carbono (Lee y Lalk, 1998).

En cuanto a la segunda etapa global de la oxidación de metanol en platino (la adición de oxígeno a los intermediarios adsorbidos para generar CO_2), los análisis cinéticos sugieren que pueden existir dos tipos de mecanismos: el primero involucra el ataque del agua presente en la doble capa sobre las moléculas de CO en la parte externa de las islas de CO químicamente adsorbido.

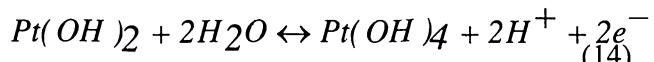
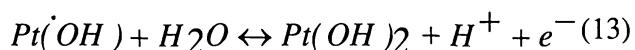


El segundo mecanismo propuesto (llamado bi-funcional), involucra la migración superficial del CO_{ads} desde el borde de las islas formadas hasta sitios activos que contienen oxígeno. Pero

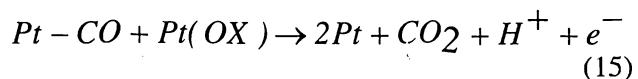
aquí no hay una conclusión clara en cuanto a la naturaleza de estas especies oxigenadas que algunos proponen que son (Burstein y otros, 1997; Lampitt y otros, 1999; Ureta-Zañartu y otros, 2001):



Pero también se han detectado (Hu y Liu, 1999)



y por lo tanto según este mecanismo, la reacción de oxidación se puede representar por:



En la cual Pt(OX) representa una cualquiera de las especies que contienen oxígeno y mencionadas anteriormente.

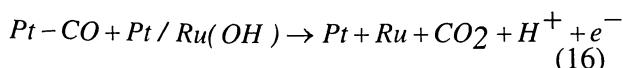
Aunque inicialmente en los estudios cinéticos se indicaba que al parecer el mecanismo de ataque por agua es el mecanismo más favorecido (Ota y otros, 1984), en la actualidad prácticamente se ha llegado al consenso que el mecanismo bi-funcional es el que opera principalmente.

La formación de intermediarios fuertemente adsorbidos sobre el platino reduce drásticamente el área disponible para continuar con la reacción, produciendo el envenenamiento del catalizador, con lo que este solo metal no es aceptable para aplicaciones comerciales y debido a ésto se ha realizado una búsqueda intensiva de maneras de incrementar la reacción de oxidación. Las estrategias para esta búsqueda se han basado en las propuestas de mecanismos presentadas anteriormente. En particular, la propuesta del mecanismo bi-funcional ha llevado a la búsqueda de materiales que se puedan combinar con el platino de tal manera que puedan proporcionar oxígeno en alguna forma activa para facilitar la oxidación del CO_{ads} a potenciales menores, ésta

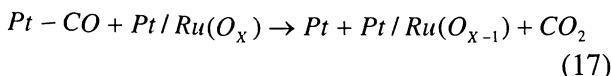
es la base para los numerosos estudios de la oxidación de metanol en rutenio, estaño, paladio, iridio osmio (y muchos otros) y en mezclas del platino con esos metales.

3.2. Oxidación de metanol en otros metales

Desde principios de la década de 1980 prácticamente se ha aceptado que las mezclas Pt-Ru conforman un catalizador mucho mejor que el platino puro para la oxidación de metanol y se ha postulado que su acción catalítica procede principalmente debido al mecanismo bi-funcional: adsorción de metanol en la superficie del platino y el suministro de especies oxigenadas reactivas en la superficie del rutenio. Los sitios de rutenio adsorben especies que contienen oxígeno a potenciales de aproximadamente 0.2-0.3V menores que los potenciales a los cuales se presentan esas especies en el platino. Las formas específicas de las especies oxigenadas son también objeto de estudio actual. Se han propuesto, entre otras (*Gaisteiger y otros, 1993*):



y (*Tremiliosi-Filho y otros, 1999*)



Lo que sí se ha podido establecer es que los pares Pt-Ru adsorben una forma más activa de especies que contienen oxígeno que los respectivos pares Pt-Pt o Ru-Ru (*Hamnett, 1997*).

La naturaleza de la acción del rutenio en la promoción de la oxidación de metanol no se ha establecido ni comprendido completamente y también ha sido tema de investigación ya que el completo entendimiento de este proceso puede llevar al diseño de mejores catalizadores. Algunos de los hallazgos experimentales más importantes para la mezcla Pt-Ru son:

- Además del mecanismo bi-funcional se ha propuesto que en presencia del rutenio se presenta una transferencia electrónica del

rutenio al platino produciendo especies CO menos fuertemente adsorbidas y por lo tanto más disponibles para el ataque del agua (*Tremiliosi-Filho y otros, 1999*).

- Se cree que la presencia de Ru aumenta significativamente la cantidad de especies Pt-O presentes mientras que en el Ru está presente un hidróxido (*Hamnett, 1997*).
- En 1972, Binder y otros notaron que hay diferencias en el comportamiento de catalizadores de Pt-Ru soportados cuando se cambian las condiciones de preparación. Posteriormente, McNicol y otros (1977) concluyen que para los electrodos de Pt-Ru soportados en carbón y sometidos a calentamiento en hidrógeno, se producen superficies ricas en platino, mientras que el calentamiento en aire produce superficies ricas en rutenio.
- El rutenio mismo se ha encontrado que es inactivo a la oxidación de metanol, y por lo tanto se debe buscar optimizar la cantidad de rutenio presente en la superficie, pero debido a las dificultades en la determinación del área del rutenio y de las mezclas Pt-Ru se presentan trabajos con conclusiones diferentes: algunos trabajos concluyen que la composición atómica optima es 50% rutenio (*Binder y otros, 1972c; Burstein y otros, 1997*), otros concluyen que la composición optima esta alrededor de 15 a 20 % de rutenio (*Wang y otros, 1996; Kabbabi y otros, 1998*) mientras que otros trabajos concluyen que la composición optima es de 10% de rutenio (*Gaisteiger y otros, 1993; Leger, 2001*).

Se han ensayado muchas otras formulaciones de catalizadores para intentar mejorar la velocidad de oxidación del metanol en el platino. En particular, se ha encontrado que el iridio (*Tacconi y otros, 1994*) y el osmio (*Orozco y Gutiérrez, 2000*) actúan también como promotores (pero los estudios con estos dos metales son todavía muy escasos), mientras que el paladio (*Pyun y otros, 1996*) y el oro (*Beltowska y otros, 1997*) parecen inhibir la reacción en medio ácido. Por otra parte, las mezclas Pt-Sn también se han estudiado con un interés considerable (*Arico y otros, 1994; Morimoto y Yeager, 1998; Kelaidopoulou y*

otros, 1999) debido al hecho todavía no comprendido que las aleaciones de Pt-Sn son inactivas para la generación de especies $(OH)_{ads}$, pero se ha encontrado que la electro deposición de estaño sobre platino previamente soportado es un catalizador aceptable para la oxidación de metanol.

Hay también estudios de otros catalizadores binarios: Pt-Re, Pt-Mo, Pt-Rh etc. y de catalizadores con múltiples metales: Pt-Ru-Os, Pt-Ru-Rh, Pt-Ru-Sn, Pt-Ru-Sn-W etc. Aunque algunas de estas mezclas presentan propiedades atractivas, todavía se considera a las mezclas platino-rutenio como el catalizador más promisorio para su utilización en celdas de combustible. Por otra parte, esta forma de abordar el problema (un tanto empíricamente) se debería cambiar por una estrategia diferente de búsqueda de nuevos catalizadores la cual debería consistir en trabajos teóricos para descartar las combinaciones de posible menor desempeño para así reducir el tiempo y los esfuerzos experimentales. Trabajos teóricos de este tipo están comenzando a ser publicados (*Sánchez y Leiva, 1998; Bond, 2000*).

4. ELECTRO-OXIDACIÓN DE ETANOL.

Los estudios de la oxidación de etanol en metales nobles son mucho más escasos que los correspondientes a la oxidación de metanol y se han concentrado en la utilización de platino y mezclas platino-rutenio (debido probablemente a los resultados obtenidos con metanol). En estos estudios se ha buscado principalmente identificar los productos finales de la reacción (*Schmidt, y otros, 1996;*) y los principales intermediarios involucrados (*Ianniello y otros, 1999; Fujiwara y otros, 1999; Olivera y otros, 2002*) mediante varios tipos de técnicas: Espectroscopia electroquímica diferencial de masa (DEMS por sus siglas en inglés), Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopia de desorción de masa. Basados en esos trabajos, se puede establecer que la reacción de oxidación de etanol sobre platino en soluciones ácidas conduce a la formación de CO_2 , acetaldehído y

ácido acético mediante un probable mecanismo de reacciones en paralelo (Figura 3.):

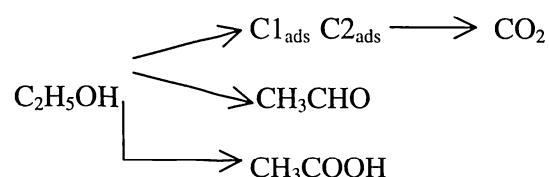


Figura. 3. Esquema de las etapas de la electro-oxidación de etanol en platino.

Algunas de las observaciones más relevantes para esta oxidación se pueden resumir aquí:

1. La formación de CO_2 se produce mediante intermediarios fuertemente adsorbidos $C1_{ads}$ y $C2_{ads}$ (que representan fragmentos con uno o dos carbonos respectivamente pero que no se han identificado plenamente) mientras que el acetaldehído y el ácido acético se forman por intermediarios débilmente adsorbidos. La superficie del electrodo se envenena con los residuos fuertemente adsorbidos y se requieren potenciales altos para que abandonen la superficie por oxidación a CO_2 . La formación de CO_2 se favorece a concentraciones altas de etanol mientras que a bajas concentraciones se favorecen la producción del aldehído y del ácido.
2. Hay controversia en establecer si el ácido acético se forma en un solo paso o si se forma a través de la formación inicial del aldehído.
3. No hay acuerdo en cuanto a la naturaleza de las especies $C1$ y $C2$ adsorbidas. De acuerdo con algunas investigaciones, el enlace carbono-carbono se conserva (*Ianniello y otros, 1999*) de tal manera que se produce una mayor cantidad de especies $C2_{ads}$ (se han postulado como especies $C2_{ads}$ a $=COH-CH_3$, $O-CH_2-CH_3$, y al $-CO-CH_3$) mientras que otras investigaciones (*Schmiemann otros, 1995*) postulan que los intermediarios son mayoritariamente del tipo $C1_{ads}$ ($-CO$ y $\equiv C-OH$)

En cuanto a la electro-oxidación de etanol en mezclas platino-rutenio todas las investigaciones conocidas concuerdan en que probablemente el

mechanismo bi-funcional es el que opera en este caso, con la adsorción de etanol (y los intermediarios orgánicos) en la superficie del platino y el suministro de especies oxigenadas reactivas en la superficie del rutenio, el cual no presenta ninguna actividad a la adsorción y oxidación de etanol. (*Fujiwara y otros, 1999; Hoyos, 2002*)

En los catalizadores de Pt-Ru la reacción de oxidación de etanol se da a potenciales más negativos que los correspondientes a platino puro y el aumento de la cantidad de rutenio disminuye continuamente el potencial de inicio de la reacción (*Hoyos, 2002*). Por otra parte, para esta mezcla de catalizadores sólo se ha reportado la presencia de CO₂ y acetaldehído como productos de la reacción (no se encuentra presencia de ácido acético) (*Schmidt y otros, 1996*).

En el estudio de la oxidación de etanol sobre catalizadores de Pt-Ru hay discrepancias en cuanto a si la presencia del rutenio modifica el tipo de intermediarios de la reacción: algunos investigadores (*Schmidt, y otros, 1996; Ianniello y otros, 1999*) postulan que al aumentar la cantidad de rutenio en la superficie, la formación de intermediarios C₁_{ads} y C₂_{ads} se inhibe parcialmente, lo que favorece el camino de la reacción hacia el aldehído con disminución de la selectividad hacia CO₂ (esto haría a los catalizadores de Pt-Ru poco atractivos para el desarrollo de celdas de combustible), en otra investigación (*Fujiwara y otros, 1999*) se establece que la selectividad hacia CO₂ es mayor en los electrodos con alto contenido de rutenio pero la actividad se disminuye debido a que el etanol no se adsorbe en el rutenio, pero en un trabajo posterior (*Olivera y otros, 2002*) no se encontró evidencia de este hecho y se concluye que la adición de rutenio aumenta la actividad. Desdichadamente, estos trabajos no son comparables entre sí, debido principalmente a las diferentes técnicas de preparación y caracterización de los electrodos y no se ha podido establecer cuál es el verdadero efecto del rutenio.

En los últimos años se ha publicado también una reducida cantidad de trabajos sobre la oxidación de etanol en otros catalizadores: oro (*Beltowska y otros, 1997; Tremiliosi-Filho y otros, 1998*), níquel (*Cox y Pletcher, 1990; Pasquín y Tissot, 1996*), titanio (*Luvardi y otros,*

1996), osmio (*Orozco y Gutiérrez, 2000*), iridio y rodio (*Tacconi y otros, 1994*). En estos estudios se establece que los electrodos de níquel presentan una alta selectividad a la formación de ácido acético, el electrodo de oro muestra mucha menor actividad catalítica que el platino en medio ácido (pero mayor en medio básico) y el Os, Ir y Rh presentan alguna actividad a la oxidación de etanol (contrario al Ru que no muestra actividad). De estos metales es el rodio el que presenta mayor selectividad hacia la oxidación total, lo que lo convierte en un metal atractivo para un estudio de mezclas de este metal con platino.

5. CONCLUSIONES

De la revisión de estos trabajos publicados se pueden extraer algunas conclusiones que podrían ayudar a visualizar los principales problemas y alentar futuras investigaciones:

Es claro que la comparación cuantitativa de resultados obtenidos por diferentes grupos de investigadores es difícil debido a las diversas técnicas de preparación y sobre todo, debido a las diferencias en cuanto a la caracterización de electrodos. Se deben buscar para las investigaciones futuras, formas homogenizadas de caracterización y evaluación de los catalizadores.

Los procesos de electro-oxidación de metanol y etanol no están completamente comprendidos ni siquiera en catalizadores de platino (que son los más estudiados). Por lo tanto, se deben emprender estudios rigurosos para determinar las etapas claramente. Lo que si es claro, hasta ahora, es que el platino se envenena con intermediarios de la reacción fuertemente adsorbidos y por lo tanto se deben buscar otros catalizadores para hacer que esta tecnología tenga desarrollo comercial.

Aunque el mecanismo bi-funcional es el más ampliamente aceptado para explicar la electro-oxidación de metanol y etanol en platino y mezclas platino-metal, se han encontrado indicios que apuntan hacia procesos de transferencia electrónica entre los metales con efectos no del todo comprendidos.

Hasta ahora se ha reconocido que el rutenio es el acompañante más eficiente del platino para la oxidación de metanol, pero existen discrepancias en la explicación del efecto del rutenio y en cuanto a la determinación de la composición superficial optima del rutenio. Esto indica que se debe buscar una forma más apropiada para caracterizar las mezclas Pt-Ru soportadas.

En general, la búsqueda de catalizadores apropiados para la oxidación de metanol y etanol para celdas de combustible se ha llevado a cabo de una manera que podríamos llamar de tanteo y error y en el futuro se requerirá preferiblemente hacer algún trabajo teórico para determinar si un catalizador tiene posibilidades de ser un buen oxidante y así reducir los tiempos y los costos de experimentación.

NOMENCLATURA

A	= Área del electrodo
ζ	= Capacidad de la doble capa eléctrica
E	= Potencial eléctrico
G	= Energía libre de Gibbs
F	= Constante de Faraday
I	= Corriente eléctrica
Q	= Carga eléctrica
t	= Tiempo
v	= Velocidad de barrido

Subíndices

ads	= Adsorbida
esp	= Específica

Abreviaturas

BET	: Brunauer, Emmet y Teller
DEMS	: Espectrometría electroquímica diferencial de masa
EIS	: Espectroscopía de impedancia electroquímica
FTIR	: Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier
NMR	: Resonancia magnética nuclear
TEM	: Microscopio electrónico de transmisión

REFERENCIAS

- Aboul-Gheit, A. y abdel-Hamid S., Preparation of Catalysts IV. G Poncelet (editores), *Elsevier Science*, 1131-1136, 1995.
- Antoine, O, et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3681-3691, 1998.
- Arai, M., et al., Preparation of Catalysts IV. G Poncelet (editores), *Elsevier Science*, 923-930, 1995
- Arico, A., et al., *J. Power Sources*, 50, 295-309, 1994.
- Armand, D., y Clavilier J., *J. Electroanal. Chem.*, (263), 109, 1989.
- Barnes, P. y Dawson E., Preparation of Catalysts IV. G Poncelet y otros (editores), *Elsevier Science*, 361-370, 1995.
- Beltowska-Brzezinska, A., et al., *J. Applied Electrochem.* (27), 999-1011, 1997.
- Bett, J., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3645-3655, 1998.
- Binder, H., et al., *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor, Seattle, 15-31, 1972a.
- Binder, H., et al., *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor, Seattle, 43-58, 1972b.
- Binder, H., et al., *From electrocatalysis to fuel cells*, G. Sanstede, editor, Seattle, 59-79, 1972c.
- Biswas, P., et al., *J. Applied electrochem.* (26), 30-35, 1996.
- Boellaard, E., et al., Preparation of Catalysts IV. G Poncelet y otros (editores), *Elsevier Science*, 931-940, 1995
- Bond, G. *Platinum Metals Rev.*, 4, (44), 146-155, 2000.
- Borodzinski, A. y Bonarowska, M. *Langmuir*, (13), 5613-5620, 1997.
- Boyer, C. Et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3703-3709, 1998.
- Burstein, G., et al., *Catalysis Today*, (35), 425-437, 1997.
- Burke, L. y Murphy O., *J. Electroanal. Chem.* (96), 19-27, 1979.
- Chu, D. *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3711-3718, 1998.
- Couto, A., et al., *J. Phys. Chem.* (100), 19538-19544, 1996.

- Cox, P. y D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* (20), 549-553, 1990.
- Delime, F., et al., *J. Applied electrochem.* (28), 27-35, 1998.
- Delime, F., et al., *J. Applied electrochem.* (29), 1249-1254, 1999.
- Esteban, P., et al., *J. Applied electrochem.* (19), 462-464, 1989.
- Essalik, A., et al., *J. Applied electrochem.* (25), 404-407, 1995.
- Fernández, J., et al., *J. Electroanal. Chem.* (457), 109-117, 1998.
- Fujiwara, N., et al., *J. Electroanal. Chem.* (472), 120-125, 1999.
- Gasteiger, H., et al., *J. Phys. Chem.* (97), 12020-12029, 1993.
- Gasteiger, H., et al., *J. Phys. Chem.* (99), 8290-8301, 1995a
- Gasteiger, H., et al., *J. Phys. Chem.* (99), 8945-8949, 1995b
- Gasteiger, H., et al., *J. Phys. Chem.*, 16757-16767, 1995c.
- Giorgi, L., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3675-3680, 1998.
- Gloaguen, F., et al., *J. Applied electrochem.* (27), 1052-1060, 1997.
- González, M. et al., *J. Phys. Chem.* (102), 9881-9890, 1998.
- Gotz, M. y H. Wendt, *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3637-3644, 1998.
- Grgur, B., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3631-3635, 1998.
- Gunasingham, H. y C. Tan, *Electroanalysis*, (1), 223-227, 1989.
- Hamnett, A. *Catálisis Today*, (38), 445-457, 1997.
- Hoyos, B. Caracterización del comportamiento electro catalítico del platino y el rutenio en la oxidación de etanol en medio ácido. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia. Bogota, 2002
- Hu, C. y K. Liu, *Electrochimica Acta*, (44), 2727-2738, 1999.
- Hubbard, A. et al., *J. Electroanal. Chem.* (86), 271-288, 1978.
- Ianniello, R., et al., *Electroanal. Chem.* (471), 167-179, 1999.
- Indice de Souza, J., et al., *J. Applied Electrochemistry*, (30), 43-48, 2000.
- Jae-Woo, K. y P. Su-Moon, *J. Electrochem. Soc.* 3, (146), 1075-1080, 1999.
- Jusys, Z., et al., *J. Electrochem. Soc.*, 3, (146), 1093-1098, 1999.
- Kabbabi, A., et al., *J. Electroanal. Chem.* (444), 41, 1998.
- Keleidopoulou, A., et al., *J. Applied electrochem.* (29), 1255-1261, 1999.
- Lampitt, R., et al., *J. Electroanal. Chem.* (460), 80-87, 1999.
- Lamy, C., et al., *J. Applied Electrochem.* (31), 799-809, 2001.
- Lee, J. H., y T. R. Lalk, *J. Power Sources*, (73), 229-241, 1998.
- Lee, S., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3693-3701, 1998b.
- Leger, J. *J. Applied electrochem.*, (31), 767-771, 2001.
- Li, N. y S. Sun, *J. Electroanal. Chem.* (448), 5-15, 1998.
- Liu, L., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3657-3663, 1998.
- Lusvardi, V. et al., *J. Phys. Chem.* 100, 18183-18191, 1996.
- McDonald, D. *Electrochem. Soc.*, 9, (125), 1443-1449, 1978.
- Mcnicol, B. D. y Short, R. *J. Electroanal. Chem.*, 81, 249, 1977.
- McNicol, B., *J. Electroanal. Chem.*, 118, 71-87, 1981.
- Morimoto, Y. y Yeager, E., *J. Electroanal. Chem.* 444, 95-100, 1998.
- Mukerjee, S. *J. Applied Electrochem.*, 20, 537-548, 1990.
- Nkeng, P., et al., *Electrochimica Acta*, 8, (43), 893-898, 1998.
- Ogden, J., et al., *J. Power Sources*, (79), 143-178, 1999.
- Olivera, A., et al., *J. Electrochem. Soc.*, 3, (149), A272-A279, 2002.
- Orozco, G. y C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* 484, pp. 64-72, 2000.
- Ota, K., et al., *J. Electroanal. Chem.*, (179), 179-186, 1984.
- Papoutsis, A., et al., *J. Electroanal. Chem.*, (359), 141, 1993.
- Pasquini, F. y Tissot, P. *J. Applied electrochem.* (26), 211-215, 1996.
- Passalacqua, E., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3665-3673, 1998.
- Pyun, S. et al., *J. Applied Electrochem.* (26), 953-958, 1996.

- Rach, E. y J. Heitbaum, *Electrochimica Acta*, 8, (32), 1173-1180, 1987.
- Rice, Cynthia., et al., *Electrochimica Acta*. Nros.19 – 20, (43), 2825-2830, 1998.
- Rodríguez, I., et al., *Langmuir*, (13), 6829-6835, 1997
- Sánchez, C. y E. Leiva, *J. Electroanal. Chem.* 458, 183-189, 1998.
- Schildenberger, M., et al., *J. Phys. Chem. B.* (104), 3250-3260, 2000.
- Schmidt, T. , et al., *Electrochemistry Communications*, *Elsevier Science*, 1998.
- Schmidt, V., et al., *J. Phys. Chem.*, 100, 17901-17908, 1996.
- Schmienemann, U., et al., *Electrochimica Acta*, 40, 99-106, 1995.
- Sriramulu, S., et al., *Electrochimica Acta*, (44), 1127-1134, 1998.
- Tacconi, N. et al., *J. Electroanal. Chem.*, 379, 329-337, 1994.
- Tremiliossi-Filho, G., et al., *J. Electroanal. Chem.* 467, 143-156, 1999.
- Tripkovic, A., et al., *Electrochimica Acta*, (44), 1135-1145, 1998.
- Ureta-Zañartu, M., et al., *Bol. Soc. Chil. Quim.* (40), 003-016, 1995.
- Ureta-Zañartu, M., et al., *J. Electroanal. Chem.* (405), 159-167, 1996.
- Ureta-Zañartu, M., et al., *Bol. Soc. Chil. Quim.* (46), 209-216, 2001
- Wang, K. et al., *Electrochimica Acta*, (41), 2587, 1996.
- Wang, J., et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3821-3828, 1998.
- Wasmus, S., y A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* (461), 14-31, 1999.
- Wei-Yi, T. et al., *Electrochimica Acta*, 24, (43), 3731-3739, 1998.
- Zagal, J. H. et al., *J. Electroanal. Chem.* (291), 123-139, 1990.