

Formación de películas sobre electrodos de oro a partir de la electrooxidación del etileno

José Colina¹, Marisela Choy M.^{1*}, Hugo Martínez² y Jairo Márquez¹

¹Laboratorio de Electroquímica. ²Laboratorio de Polímeros.

Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela

Recibido: 17-12-97 Aceptado: 25-03-99

Resumen

La electrooxidación del etileno sobre superficies de Au fue estudiada mediante voltametría cíclica en soluciones acuosas de NaClO₄ 0,1M a 20°C. Los resultados muestran la formación de una película adherente, amorfa, la cual se analizó mediante las técnicas infrarrojo, resonancia magnética nuclear y cromatografía de permeación de gel. La presencia de especies intermedias adsorbidas depende del potencial y se asocian a especies tipo etileno (di-σ), etileno (π) y etilidino, que se oxidan a especies con grupos C-O.

Palabras claves: Au; electrooxidación; etileno.

Film formation at Au electrodes by electrooxidation of ethylene

Abstract

The oxidation of ethylene on gold surfaces was studied by cyclic voltammetry in 0.1 M NaClO₄ aqueous solutions at 20°C. Results revealed the formation of amorphous and adhered films which were analyzed by FTIR, RMN and GPC techniques. The presence of adsorbed intermediates depends on the potential and its are related to di- species, bonded species, and ethyldyne species. These intermediates are eventually oxidised to species containing C-O groups.

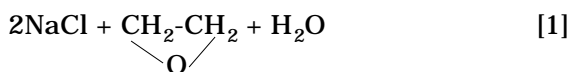
Key words: Au; electrooxidation; ethylene.

Introducción

La transformación catalítica de hidrocarburos sobre catalizadores metálicos es un campo de creciente interés industrial en el empleo de hidrocarburos como fuente de energía y como partida en los procesos de síntesis de nuevos materiales.

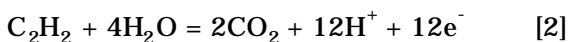
Entre las reacciones de oxidación del etileno, la reacción de oxidación directa a óxido de etileno se produce por procesos térmicos (1) bajo condiciones drásticas de temperatura que afectan la selectividad del proceso.

La reacción de la síntesis se basa en la ecuación:



La oxidación del etileno por vía electroquímica ha sido poco estudiada (2). En el caso de Pt, Ir y Rh se presenta la oxidación a CO₂, en presencia de medios fuertemente ácidos y a temperaturas elevadas según la reacción total:

* Autor para la correspondencia. E-mail: marisela@ciens.ula.ve



convirtiéndose completamente el etileno a dióxido de carbono en casi un 100%.

Todas estas reacciones requieren temperaturas elevadas (80°C) y condiciones extremas de pH (0-2 y 10-12), lo cual limita los procesos catalíticos en cuanto a su selectividad y eficiencia. La influencia de las condiciones de operación en los procesos electrocatalíticos permite controlar las reacciones en vía de la obtención de mayor selectividad en los productos de interés industrial. El estudio de la oxidación del etileno sobre electrodos de oro a condiciones de temperatura ambiente (T: 20°C) y en soluciones neutras de NaClO₄ se realizó en este trabajo para tratar de plantear alternativas a condiciones menos agresivas del medio.

Experimental

Las medidas electroquímicas fueron realizadas en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo era un disco de oro policristalino (área superficial: 0,02 cm²) y como electrodo auxiliar se utilizó una espiral de platino. Todos los potenciales son reportados vs Ag/AgCl.

Los experimentos fueron realizados con un potenciostato-galvanostato EG&G model-PAR273 y un analizador electroquímico BAS100A. Las soluciones de NaClO₄ (Merck) se prepararon utilizando agua ultra pura (18MΩ) saturando las soluciones con etileno (Matheson 99,9%). Los estudios infrarrojos de reflectancia externa fueron efectuados con un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer 1725-X, utilizando un detector HgCdTe. Los estudios RMN se efectuaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Varian T-60A y los análisis de cromatografía de permeación de gel (CPG), en un sistema HPLC Perkin Elmer con los módulos correspondientes de bomba de vacío LC - 250, horno termostataado LC-101 y un detector de índice de refracción LC-30.

Resultados

Los voltagramas cíclicos de la oxidación de las soluciones acuosas de NaClO₄ 0,25 M, saturadas con etileno a una temperatura de 20°C y a 20 mV/s se presentan en las Figuras 1(a-c).

Los resultados muestran la evolución de los voltagramas con los diferentes ciclos, estos ciclos comprenden el tiempo de variación de potencial directa e inversa en el intervalo de potencial fijado. En el primer ciclo se observa una onda poco pronunciada a 0,900 V (I) y un segundo pico (II) a 1,100 V, según la Figura 1. En la variación negativa no es apreciable la formación de un pico de reducción.

La estructura de los picos de oxidación es relativamente compleja especialmente después del ciclo 12. El pico (I) tiende a ser solapado por el ensanchamiento del pico (II), y se observa la formación de un tercer pico (III) a potenciales de 1,300 V. Para ciclos sucesivos el voltagrama continua variando y a 20 ciclos sólo se observa un pico ancho que muestra un aumento en carga diez veces mayor que la carga inicial ($Q = 13,89 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). En los voltagramas se observa un desplazamiento del máximo del pico ($E = 1,100 \text{ V}$) a valores de 1,050 V debido a la posible superposición de las contribuciones de las diferentes cargas, asumiendo tres especies electroactivas.

Sobre la superficie del electrodo se observa la formación de una película adherida, incolora y de aspecto amorfo. El crecimiento de esta película está asociada al número de ciclos hasta un valor donde no se observa variación de carga, aproximadamente a 30 ciclos.

En contraste, en ausencia del etileno con el electrolito solo, no se observa ningún cambio del voltagrama inicial para el mismo número de ciclos.

En la literatura consultada no se ha reportado la formación de esta película como resultado de la formación de los productos

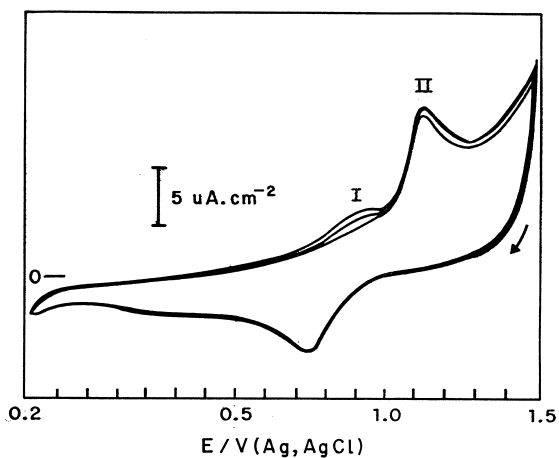


Figura 1a. Voltametría cíclica de la oxidación del etileno sobre electrodos de Au en soluciones acuosas de NaClO_4 (0,1M). T: 20°C , v : 20 mV/s . (1-5 ciclos).

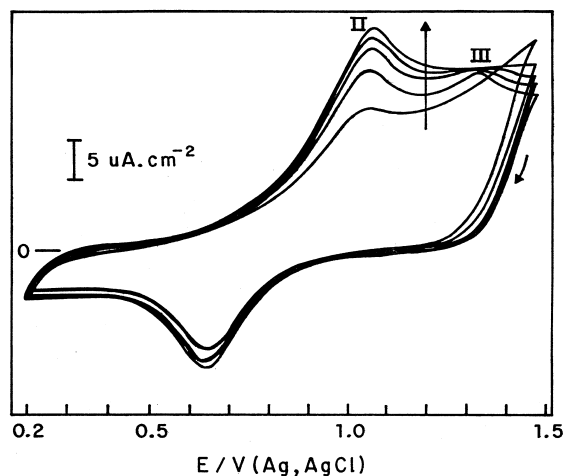


Figura 1b. Voltametrías cíclicas sucesivas del etileno sobre Au. Condiciones según la Figura 1a. (11-15 ciclos).

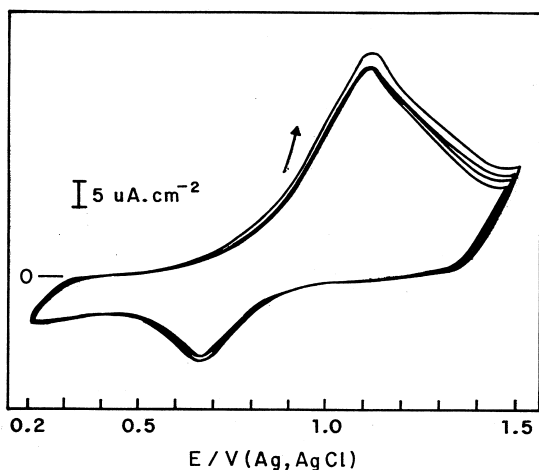


Figura 1c. Voltametrías cíclicas sucesivas del etileno sobre Au. Condiciones según la Figura 1a. (16-20 ciclos).

de la oxidación del etileno sobre electrodos de oro.

Aplicando los criterios de diagnóstico, según la ecuación de Randles-Sevcik (3), la relación de $\log I_p$ vs $\log v$ (Figura 2) es lineal para velocidades bajas con una pendiente igual a 0,6. Esto permite considerar un proceso de transferencia electrónica controlado por difusión acoplado a reacciones químicas.

Estudios hidrodinámicos: Cualitativamente, el electrodo de disco rotatorio puede ser usado para detectar los mecanismos ece de la reacción (4). En el esquema ece, la transferencia inicial del electrón (n_1) es seguido por una reacción química rápida cuyo producto puede sufrir oxidación o reducción a ese mismo o más bajos potenciales y consumir n_2 electrones. Por consiguiente, si el electrodo de disco rotatorio rota lo suficientemente rápido, la transferencia de masa del primer producto desde la superficie del electrodo hacia la solución será lo bastante rápido para que tenga lugar enseguida la reacción química y no será posible la transferencia electrónica. En este caso, la gráfica de la corriente límite ($I_L / \omega^{1/2}$) vs la frecuencia de rotación (ω) debe disminuir, como se presenta para la oxidación del etileno en las mismas condiciones anteriormente mencionadas (Figura 3). La disminución continúa a medida que la velocidad de rotación aumenta, lo cual es consistente con procesos rápidos ece. En el caso que la relación $I / \omega^{1/2}$ permanezca independiente de ω , el proceso se considera controlado por difusión.

A velocidades lentas de rotación se presenta tanto la reacción química como los

procesos de transferencia electrónica existiendo reacciones de transferencias competitivas con la generación de la película. Estos resultados corroboran que el sistema presenta el comportamiento típico de un mecanismo mixto, con transferencias electrónicas y reacciones químicas acopladas.

Caracterización de la película formada por electrooxidación del etileno

Estudios infrarrojos: Se efectuaron análisis infrarrojos a las películas adheridas a la superficie del electrodo. Los espectros se

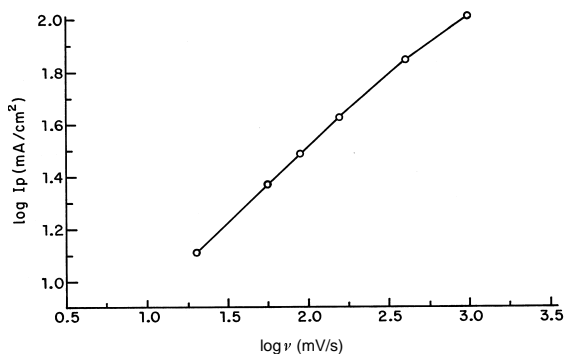
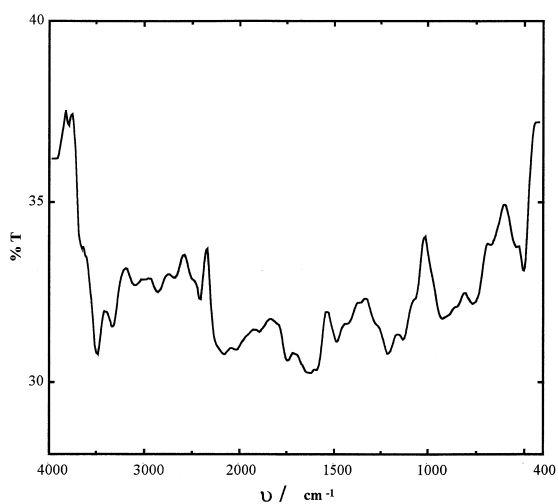


Figura 2. Dependencia de $\log I_p$ vs $\log \nu$. Condiciones similares a las de la Figura 1.



realizaron mediante reflexión externa con transformadas de Fourier para diferentes ciclos de formación de las películas. La evolución de los espectros se muestra en las Figuras 4a y 4b.

Para los primeros ciclos se observa una estructura ancha poco definida, con contribuciones apreciables a 480, 720, 910, 1350, 1622, 2960, 3500 cm⁻¹, las cuales se aso-

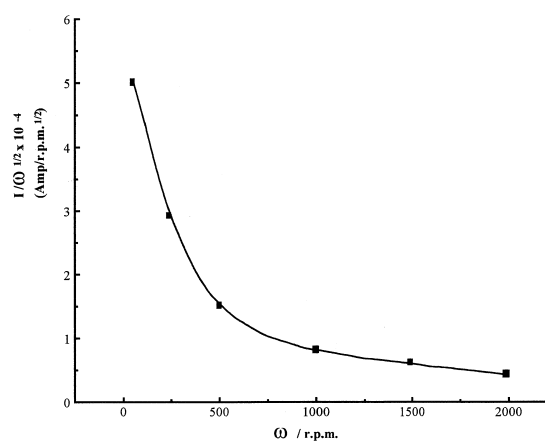


Figura 3. Respuesta $I/\omega^{1/2}$ en función de ω para soluciones acuosas de NaClO₄ 0,1M saturadas de etileno. Electrodo de Au, T: 20°C.

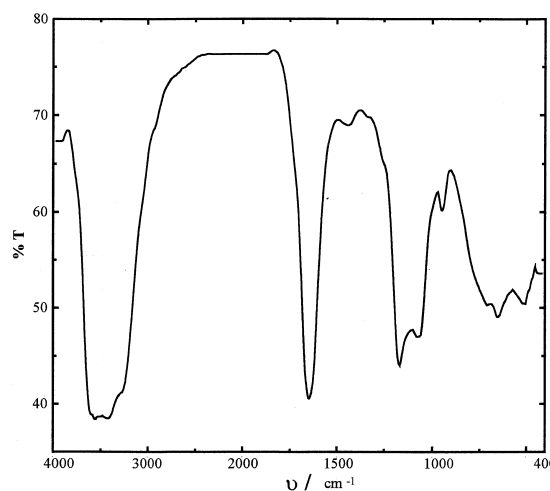
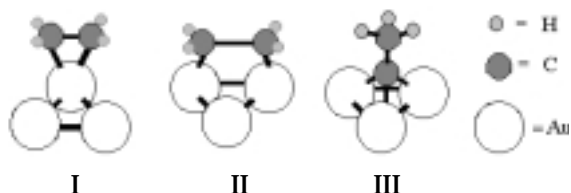


Figura 4. Espectros infrarrojos de las películas formadas sobre el electrodo de Au, según las condiciones de la Figura 1. (a) 5 ciclos, (b) 20 ciclos.

cian a estiramiento C-metal, $\nu(\text{CH}_2)$ balanceo, $\omega(\text{CH}_2)$ oscilación, $\nu(\text{CC})$ estiramiento, $\nu(\text{CC})$ estiramiento, $\nu(\text{CH})$ estiramiento, $\nu(\text{OH})$ estiramiento, respectivamente. Estas bandas se asocian a especies π (I), especies di- σ (II) y especies etilidino (III), similares a las resultantes de la adsorción del etileno gaseoso sobre superficies metálicas para pocas capas de adsorción (5).



En el caso de mayores números de ciclos (20 ciclos), la estructura del espectro se define hacia bandas de mayores intensidades. Una banda a 990 cm^{-1} se asigna a vibración de estiramiento de enlace simple $\nu(\text{C-C})$ o $\nu(\text{C-O})$. El estiramiento $\nu(\text{O-C})$ corresponde a las bandas a 1078 cm^{-1} , las bandas intensas a 1449 y 1380 cm^{-1} a vibraciones de estiramiento del tipo (CO-CH_3) . Una banda intensa se presenta a 1700 cm^{-1} asociada a estiramientos C=O .

Las vibraciones de estiramiento C-H se observan a $2940 - 2855\text{ cm}^{-1}$.

Estos espectros pueden asociarse a la formación de especies oligoméricas, como resultado de la combinación de especies π con enlaces de hidrógeno y especies di- σ con enlaces de hidrógeno. La presencia de vibraciones de estiramiento para especies adsorbidas conteniendo oxígeno ha sido reportada como resultantes de los intermediarios adsorbidos $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ (6). Sin embargo, se requiere más información espectral para establecer estos espectros vibracionales.

Análisis RMN: La película formada sobre la superficie del electrodo de oro después de 20 ciclos, se disolvió en cloroformo deuterado y se analizó por resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros RMN

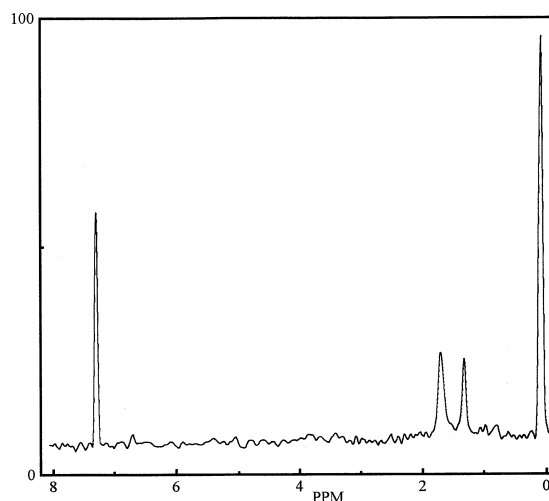


Figura 5. Espectros RMN de los depósitos formados sobre el electrodo de Au.

(Figura 5) presentan tres señales en las siguientes zonas:

- un singlete muy intenso a $\delta 7,3$ (a).
- dos singletes definidos, uno a $\delta 1,7$ (b) y otro a $\delta 1,3$ (c).

La señal a $\delta 7,3$, a campo tan bajo se debe probablemente a la presencia del solvente utilizado para disolver el producto (7).

La señal correspondiente a $\delta 1,3$ se le asigna a protones del tipo secundario (COCH_3) , para el campo más bajo $\delta 1,7$ se le asigna a protones del tipo secundario unido a grupos carboxílicos (R_2CO) .

La relación de las áreas de las señales 0,6: 0,3 permite considerar la posibilidad de la existencia en a) dos protones (2H), y b) un protón (1H).

Estudios cromatográficos: Los análisis por cromatografía de permeación sobre gel no acuoso, permiten determinar pesos moleculares entre los valores de 170-200 g/mol.

Discusión

Los estudios por voltametría cíclica de la electrooxidación del etileno sobre electro-

dos de oro, en soluciones acuosas neutras (NaClO_4 , 0,1M) demuestran zonas de potenciales en los cuales existen más de dos especies adsorbidas que se oxidan para formar películas adheridas a la superficie del electrodo de oro. Estas películas son de aspecto amorfo e incoloras, y no han sido reportadas en la literatura consultada.

El proceso de transferencia electrónica involucrado en la oxidación es controlado por difusión acoplada a reacciones químicas, lo cual fue determinado tanto por voltametría cíclica con electrodos estacionarios como con electrodos de disco rotatorio.

La adsorción del etileno en las interfaces sólido/gas se ha asociado a dos tipos de adsorbatos diferentes llamados estados enlazados $\text{di-}\sigma$ donde los átomos de carbón forman enlaces sencillos sp^3 C-C perpendiculares a la superficie metálica y a estados enlazados π , en los cuales la molécula retiene la hibridización sp^2 con los enlaces dobles C=C en forma paralela a la superficie (8).

Existen pocos estudios sobre la adsorción y oxidación del etileno en las interfaces electroquímicas. La adsorción del etileno en medio ácido estudiada mediante técnicas "in situ" de Espectroscopía Raman de Superficie Resaltada (ERSR o SERS) evidencian bandas vibracionales a 1545 y 1278 cm^{-1} correspondientes a modos de estiramiento C=C y de deformación $=\text{CH}_2$ sobre oro policristalino en medio ácido (9).

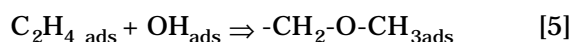
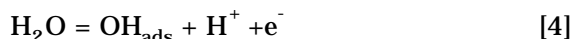
En este trabajo, los espectros infrarrojos obtenidos para las primeras capas formadas muestran una primera estructura de los espectros que corresponden posiblemente a especies semejantes a las especies reportadas en las interfaces gas/metal, como son etileno ($\text{di-}\sigma$), etileno (π) y etilidino (10). A mayor espesor de la película los espectros evolucionan en su estructura correspondiendo a especies carbonilos.

La información RMN del producto obtenido muestra la transformación del etileno, cuyos valores de acoplamiento geminal

$J_{\text{gem}} = 2,5$, y los acoplamientos vecinales $J_{\text{cis}} = 11,6$ y $J_{\text{trans}} = 19,1$ cambian completamente confirmando una estructura del producto relacionado a grupos carbonilos, posiblemente $-\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-$ ó $-\text{CH}_2-\text{COH}-\text{CH}_2-$.

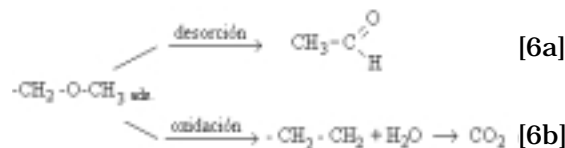
Mediante cromatografía de permeación de gel se determinó un peso molecular aproximado entre 170 y 200 g/mol correspondiente a 3 M (M = masa molar del monómero, sugiriendo la formación de oligómeros de cadenas cortas como producto principal, lo cual se manifiesta en el aspecto físico de la película.

Estos resultados confirman la oxidación del etileno sobre electrodos de oro en soluciones neutras siendo el proceso controlado por dos etapas esenciales, una primera etapa lo constituye la adsorción de especies etileno y etapas sucesivas que implican la formación de grupos carbonilos según el siguiente mecanismo (11):



La formación de este intermediario sería consistente con los resultados obtenidos en la caracterización de las películas adheridas al electrodo.

La detección de especies carbonílicas en solución, reportadas en otros estudios (12, 13), implicaría posteriores etapas en el mecanismo de este proceso como por ej.



ó $(-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3)_n$ adsorbido sobre la superficie del electrodo.

Otros autores han reportado adsorbatos C_2 conteniendo oxígeno, ej. especies eto-

xi- o acetaldehído mediante técnicas espectroscópicas *in situ* (14), sin embargo, no reportan formación de depósitos. La composición exacta del adsorbato se debe probablemente a las condiciones de adsorción, como son el potencial de adsorción, concentración, etc. Investigaciones relacionadas se continúan en nuestro laboratorio a fin de verificar estos esquemas de reacción propuestos en medio neutro.

Conclusiones

La oxidación del etileno sobre electrodos de oro en medio neutro de NaClO_4 0,25 M forma películas adherentes, incoloras y de aspecto gelatinoso. Por primera vez se reporta la formación de estas películas, bajo las condiciones de temperatura ambiente y en condiciones neutras.

El producto adherido muestra características espectrales asociadas a compuestos carbonílicos y de bajo peso molecular, posiblemente oligómeros.

La reacción de oxidación, bajo las condiciones reportadas, es un proceso complejo que implica diferentes especies contribuyentes cuya formación esta en función de diferentes variables como tiempo, potencial.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero otorgado por el CONICIT, CDCHT-ULA, CEP-ULA para la realización de este trabajo.

Referencias Bibliográficas

1. WEINBERG L.N. **Technique of Electroorganic Synthesis**, Wiley-Interscience Publisher, New York (USA), Vol. 5, p. 850-870, 1974.
2. KUHN A.T., WROBLORVA H., BOCKRIS J. O'M. **Trans Faraday Soc** 63: 1458-1467, 1967.
3. PEAT R., PLETCHER L.P. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, Ellis Horwood, New York (USA), p. 114-147, 1985.
4. STRBAC S., ANASTASIJEVIC N.A., ADZIC R. **Electrochim Acta** 39(7): 983-990, 1994.
5. DITLEVSEN P.D., VAN HOVE M.A., SOMORJAI G.A. **Surf Sci** 292: 267-272, 1993.
6. IWASITA T., RASCH B., CATTANEO E., VIELSTICH W. **Electrochim Acta** 34:1073-1080, 1989.
7. STREITWIESER A., HEATHCOCK C. **Introduction to Organic Chemistry**, Macmillan Publishing Co., Inc., New York (USA), p. 417-430, 1976.
8. CASSUTO A., MANE M., KRONNEBER G., JUPILLE J. **Surf Sci** 251/252: 1133-1140, 1991.
9. GAO P., PATTERSON M.L., TADAYYONI M.A., WEAVER J. **Langmuir** 1: 173-176, 1985.
10. DE LA CRUZ C.I. **Espectroscopía vibracional y especies adsorbidas de etileno**, Astro Data S.A., Maracaibo (Venezuela), p. 31-40, 1988.
11. CWIKLINSKI C., PERICHON J. **Electrochim Acta** 19: 315-322, 1974.
12. RODES A., PASTOR E., IWASITA T. **J Electroanal Chem** 376:109-118, 1994.
13. JOHNSON J.W., LAI S.C., JAMES W.J. **Electrochim Acta** 16: 1763- 1778, 1971.
14. SCHMIDT V.M., PASTOR E. **J Electroanal Chem** 376: 65-72, 1994.