



Scientia Omnibus Portus

ISSN: 2792-6885

<https://iescelia.org/ojs>



Artículo

Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Interfacial por Transformada de Fourier Sustractivamente Normalizada: SNIFTIRS

José Barranquero Infantes¹

¹Instituto de Educación Secundaria Celia Viñas, C/ Javier Sanz 4, 04004 Almería, España

Resumen: en esta exposición se verá, en primer lugar, un fundamento teórico de la Espectroscopía de reflectancia en superficies metálicas y su aplicación a los estudios “in situ” de la estructura de la interfase. En segundo lugar, se describirá las diferentes técnicas y equipos experimentales empleados. La tercera parte presentará algunos ejemplos típicos en detalle. Estos ejemplos se referirán a experiencias realizadas mediante espectroscopía infrarroja de reflexión interfacial por transformada de Fourier sustractivamente normalizada (SNIFTIRS). La cuarta parte describirá la innovación realizada en el diseño de un dispositivo experimental correspondiente a la bancada óptica y la célula de reflectancia vertical. Finalmente se mostrarán los resultados obtenidos experimentalmente de una experiencia típica como es el estudio del par ferro/ferri en disolución acuosa y se contrastará con los resultados de la bibliografía.

Palabras clave: espectroscopía, electroquímica, reflectancia, Fourier, adsorción, electrooxidación, electrocatalisis, interfacial, infrarroja.

1 Introducción

La estructura de la interfase electrodo-electrolito juega un importante papel en la electroquímica y electrocatalisis. Por una parte, la distribución de partículas cargadas y dipolos en la doble capa bajo la influencia combinada de la difusión y gradientes de potencial determinan la barrera de potencial que influye sobre la velocidad de las reacciones electroquímicas, es decir, aquellas reacciones que implican transferencia de carga en la interfase. Por otra parte, muchas reacciones electrónicas proceden a través de intermedios adsorbidos, que se producen durante la quimiadsorción de los reactivos en la superficie electródica. Los mecanismos de estas reacciones electrolíticas dependerán en gran medida de la naturaleza del material electródico, efecto del disolvente, electrolito soporte utilizado, pH, y potencial aplicado que determinan la estructura de los intermedios adsorbidos.

Antes de la década de los ochenta, la mayoría de las investigaciones “in situ” relacionadas con la estructura de la interfase o con la naturaleza de las especies adsorbidas fueron realizadas usando medidas electroquímicas, que dan corrientes eléctricas de respuestas de la interfase a una perturbación provocada por un cuidadoso programa de potencial. Un ejemplo típico lo constituye la voltametría cíclica. Por integración numérica de la curva corriente-potencial (tiempo), se obtiene la cantidad de electricidad asociada con el proceso electroquímico en estudio. A continuación, si se conoce el número de moléculas implicadas (p.e. por el método de radiotrazadores)



La obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

o el número de sitios activos en donde se adsorben la molécula, se puede calcular el número de electrones por molécula (epm) o el número de electrones por sitio (eps). Finalmente, con ayuda de estos datos, se puede intentar hacer hipótesis sobre la naturaleza y estructura de los intermediatos. No obstante, la precisión de tales determinaciones es bastante pobre y son usuales errores del 50 al 100%. Por tanto, es extremadamente difícil si no imposible determinar mecanismos de reacción sólo por medidas eléctricas a escala macroscópicas, lo que explica las numerosas controversias en la bibliografía.

La necesidad de métodos experimentales que permitan la investigación de la interfase a nivel molecular ha llegado a ser acuciante durante las dos últimas décadas, periodo en el que se han desarrollado técnicas sofisticadas para el estudio de las interfases sólido-vacío y sólido-gas. Los nuevos métodos fisicoquímicos, que deben operar “in situ” en el caso de la interfase electrodo-disolución, deben de dar información detallada en las siguientes áreas:

- Propiedades de la superficie electródica.
- Estructura y composición de la doble capa.
- Naturaleza estructura y modificaciones durante los procesos de adsorción de las especies adsorbidas.
- Su cantidad en la superficie electródica, es decir, el grado de recubrimiento de la superficie electródica.
- Su orientación en la superficie electródica.
- Interacción entre ellas y con el sustrato.
- Energía de adsorción.

La mayoría de las técnicas desarrolladas para el estudio de la interfase sólido-gas a baja presión, tales como difracción electrónica de baja energía (LEED), espectroscopía electrónica Auger (AES), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía electrónica por pérdida de energía (EELS), difracción electrónica de alta energía por retrodispersión (RHEED), (ISS), (SIMS), etc., no son directamente aplicables para investigaciones “in situ” de la interfase electrodo-electrolito debido a que necesitan condiciones de alto o ultraalto vacío, aunque se han aplicado utilizando sofisticados métodos de transferencia.

De los restantes métodos que pueden ser aplicados “in situ”, como la espectroscopía de spin electrónico (ESR), espectroscopía Mössbauer, elipsometría, resistencias de films delgados, métodos radiotrazadores, espectroscopía Raman extendida superficial (SERS), medidas electroquímicas, (DEMS), (ECTDMS) o espectroscopías ópticas, los últimos son actualmente los más convenientes. Estas técnicas, que son extremadamente sensibles, son capaces de seguir cambios de recubrimiento desde un pequeño porcentaje hasta una monocapa. Por su propia naturaleza pueden ser muy selectivos y, finalmente en ciertas circunstancias, el tiempo de respuesta es muy pequeño (por debajo del ms), permitiendo realizar estudios cinéticos. De todas las técnicas, aquellas basadas en la reflexión especular externa son hoy día las preferidas para la investigación “in situ” de procesos electródicos.

La espectroscopía UV-visible de reflectancia especular se ha desarrollado a partir de mediados de los sesenta. La técnica, que utiliza modulación de potencial ha alcanzado un grado de desarrollo que hace posible detectar cambios en la reflectividad del orden de 10^{-6} debido a la presencia de películas superficiales o especies adsorbidas. Sin embargo, la técnica no es capaz de detectar intermediatos adsorbidos que no absorben luz en esa región espectral y es difícil la determinación de la estructura electrónica de la superficie electródica sin un modelo. Por el contrario, la espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo se ha mostrado una herramienta ideal para la identificación de moléculas adsorbidas en la interfase. Ello es debido a que las moléculas en estado adsorbido retienen sus características en el infrarrojo que provienen de las frecuencias asociadas con los modos vibracionales de los grupos funcionales que contienen.

Ya desde 1975, la espectroscopía de reflectancia especular en el infrarrojo fue reconocida como una poderosa técnica para la investigación de moléculas adsorbidas en la interfase gas-sólido. Se consigue actualmente una alta sensibilidad, de 10^{-3} a 10^{-5} unidades de adsorbancia, suficiente para detectar desde una milésima de monocapa de especies adsorbidas con una banda de absorción fuerte (como CO).

El desarrollo de la espectroscopía de reflectancia para el estudio de la interfase electrodo-electrolito es más reciente, puesto que se creyó que la presencia del disolvente, particularmente el agua que da bandas fuertes de

adsorción en el IR, hacía imposible el uso de la técnica. Sin embargo, la facilidad con las técnicas de modulación de registrar señales muy pequeñas superpuestas a otras de gran amplitud, hace posible detectar señales de la magnitud esperada para las moléculas adsorbidas en la interfase.

La primera demostración de estos hechos se debe a Bewick et al., (Electrochim. Acta 25(4), 465 (1980)) que publicaron los espectros de IR de hidrógeno y moléculas de agua adsorbidas en la doble capa de Pt en contacto con sulfúrico 1 M. Desde este trabajo pionero, realizado con modulación de potencial y espectrofotómetro dispersivo, el desarrollo de esta técnica ha sido enorme. En particular, se han tomado dos direcciones:

- Mejora de la metodología, principalmente la utilización de técnicas de modulación de polarización, espectroscopía con transformada de Fourier, diseño de células avanzadas y tratamiento así como recolección de los datos encaminadas a la reducción del ruido.
- Investigación de varios sistemas acuosos y no acuosos, incluyendo adsorción de moléculas e iones en la interfase películas de óxido o polímeros en la superficie metálica y el estudio de la adsorción en superficies metálicas monocristalinas ordenadas y el estudio en tiempo real (cinéticas).

De entre las técnicas de reflectancia, aquellas que utilizan la transformada de Fourier resultan más ventajosas que aquellas que utilizan espectrofotómetros dispersivos, tal como la espectroscopía infrarroja electromodulada (EMIRS). Las técnicas que utilizan transformada de Fourier, como es la espectroscopía infrarroja interfacial por transformada de Fourier normalizada y restada (SNIFTIRS), son más recientes que las que usan espectrofotómetros dispersivos dada la evolución de estos aparatos que necesitan un potente software y ordenador que manejen una gran cantidad de datos a una velocidad razonablemente alta. Actualmente, dado este avance en los instrumentos de medidas, es casi exclusivo el uso de técnicas que usan la transformada de Fourier. Estos tienen en general mayor resolución, mayor precisión y son más rápidos.

Entre los estudios llevados a cabo se encuentran:

- Estudios en disolución acuosa del par ferro/ferri.
- Estudios en disolución no acuosa de la polimerización del tiofeno.
- Estudios de la adsorción del CO.
- Estudios de la adsorción y electrooxidación del etanol.
- Estudios de la adsorción y electrooxidación del etilenglicol.
- Estudios en disolución no acuosa de la polimerización del benzo[*c*]tiofeno.
- Estudios de la adsorción y electrooxidación del metanol.
- Estudios de la adsorción y electroreducción del CO₂.
- Estudios de la adsorción de iones en Pt(111).
- Estudios de la adsorción y electrooxidación del propanol.
- Estudios de la adsorción e influencia del entorno del bisulfato.
- Estudios de la adsorción de películas de óxido de Fe.
- Estudios de la adsorción y electrooxidación de disulfonatos de antraquinonas.
- Estudios de la adsorción y electrooxidación del ácido escuárico.

2 Fundamento teórico de la espectroscopía de absorción-reflexión

La espectroscopía de reflectancia IR, como UV-visible se basa en la reflexión especular de la luz incidente en la superficie sustrato. Es, por tanto, necesario dar brevemente las ecuaciones básicas que describen la propagación de una onda electromagnética plana en un medio absorbente y su reflexión en los límites que separan dos fases contiguas de diferentes propiedades ópticas.

2.1. Propagación de una onda electromagnética plana

La propagación de una onda electromagnética plana en el vacío se define por su vector de onda $k_0 = (2\pi/\lambda_0) \cdot u = 2\pi \cdot \tilde{\nu} \cdot u$, donde u es el vector unidad en la dirección de propagación, λ_0 la longitud de onda en el

vacío y $\tilde{\nu}=1/\lambda_0$ el número de onda. Completa la definición su frecuencia angular $\omega=c\cdot k_0$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío. Valores típicos se representan en la Tabla 1 para las regiones de UV, visible e IR.

Tabla 1. Valores típicos de longitud de onda y frecuencia angular.

Rango del espectro electromagnético	λ_0	ω
Ultravioleta extremo	$< 200 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 1,5 \times 10^{15} \text{Hz}$
Ultravioleta cercano	$< 380 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 7,89 \times 10^{14} \text{Hz}$
Visible	$< 780 \times 10^{-9} \text{m}$	$> 384 \times 10^{12} \text{Hz}$
Infrarrojo cercano	$< 2,5 \times 10^{-6} \text{m}$	$> 120 \times 10^{12} \text{Hz}$
Infrarrojo medio	$< 50 \times 10^{-6} \text{m}$	$> 6,00 \times 10^{12} \text{Hz}$
Infrarrojo lejano	$< 1 \times 10^{-3} \text{m}$	$> 300 \times 10^9 \text{Hz}$

El valor instantáneo del vector campo eléctrico oscilante E , obtenido como solución de las ecuaciones de Maxwell, puede representarse en un vector posición r del espacio y del tiempo por la siguiente expresión:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 \cdot \mathbf{e}^{[i \cdot (\omega \cdot t - \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \delta)]} \quad (1)$$

donde E^0 (componentes E_x^0, E_y^0, E_z^0) es la amplitud de la onda y δ es el ángulo de fase, usualmente cero. Por conveniencia E se trata como una función compleja. El vector campo electromagnético B tiene una expresión similar, pero no será considerado ya que en espectroscopía óptica la interacción entre el campo electromagnético y las moléculas procede a través del momento dipolar eléctrico con una energía de interacción $W = -p \cdot E$.

Las ondas electromagnéticas viajan en un medio homogéneo, isotrópico y no absorbente con una velocidad de fase v , que se relaciona con el índice de refracción n por $n = c/v = (\epsilon \cdot \mu)^{1/2}$, donde ϵ es la constante dieléctrica óptica y μ la permeabilidad magnética del medio. Para materiales no magnéticos, como es el caso usual, $\mu = 1$ y $n = (\epsilon)^{1/2}$. Puesto que la velocidad de fase es siempre más pequeña que la velocidad de la luz en el vacío, el índice de refracción es mayor que la unidad. La longitud de onda se modifica de acuerdo con $\lambda = v \cdot T = (c/n) \cdot T = \lambda_0/n$, ($\omega = v \cdot k$) y el vector de onda en Eq. (1) debe reemplazarse por:

$$\mathbf{K} = (2 \cdot \pi / \lambda) \cdot \mathbf{u} = \mathbf{n} \cdot (2 \cdot \pi / \lambda_0) \cdot \mathbf{u} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0$$

Si el medio es absorbente, la radiación se propaga con una amortiguación exponencial representada por la expresión:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 \mathbf{e}^{[i \cdot (\omega \cdot t - \mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})]} \mathbf{e}^{[-k \cdot (\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})]} \quad (2)$$

donde k es el coeficiente de extinción ($k > 0$). Introduciendo un índice de refracción complejo $\tilde{n} = n - i \cdot k$, la Eq. (2) puede escribirse por analogía con la Eq. (1) por:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 \mathbf{e}^{[i \cdot (\omega \cdot t - \tilde{n} \cdot \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})]} \quad (3)$$

Puesto que el índice de refracción y la constante dieléctrica se relacionan por $n = (\epsilon)^{1/2}$ o $\epsilon = n^2$, la constante dieléctrica ϵ' de un medio adsorbente es también compleja:

$$\epsilon' = \tilde{n}^2 = \epsilon' - i \cdot \epsilon''$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \text{ y } \epsilon'' = 2 \cdot n \cdot k \quad (4)$$

Las variables ϵ' y ϵ'' (como n y k) no son independientes sino que están relacionadas por las relaciones de Kramers-Kronig. Tomando la dirección positiva z , O_z como la dirección de propagación, el vector campo eléctrico E perpendicular a la dirección de propagación se caracteriza en el origen de coordenadas ($r = 0$) por sus dos componentes E_x y E_y , puesto que $E_z = 0$:

$$E_x = E_x^0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta_x^0)$$

$$E_y = E_y^0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \delta_y^0) \quad (5)$$

donde δ_x^0 y δ_y^0 son los respectivos ángulos de fase a $t = 0$ (y $r = 0$). Si cualquiera de las amplitudes E_x^0 y E_y^0 , es igual a cero o si los ángulos de fase δ_x^0 y δ_y^0 son iguales (módulo π), resultará luz linealmente polarizada. Si existe una diferencia de ángulo de fase constante $\delta^0 = \delta_x^0 - \delta_y^0$ entre las dos componentes E_x^0 y E_y^0 , la luz es elípticamente polarizada. Para igualdad de las amplitudes y diferencia de fase $\pi/2$ resultará luz circularmente polarizada. Si las dos componentes de E tienen una relación de fase al azar, resultará luz no polarizada como es el caso de la luz natural.

Cualquier onda electromagnética con polarización al azar puede representarse por la superposición de dos ondas planas, tales como E_x^0 y E_y^0 , linealmente polarizadas en dos direcciones perpendiculares.

2.2. Fundamento de la espectroscopía de absorción. Reglas de selección

Clásicamente, la intensidad de la luz viene dada por el flujo del vector de Poynting, es decir, la intensidad de la luz I de una onda plana linealmente polarizada es proporcional al valor medio del cuadrado de la fuerza del campo eléctrico $\langle E^2 \rangle$. Utilizando cualquiera de las ecuaciones (2) o (3), se obtiene la intensidad de la luz en la dirección de propagación O_z , de la forma:

$$I = I^0 \cdot e^{(-2 \cdot k \cdot k_0 \cdot z)} = I^0 \cdot e^{(-4 \cdot \pi \cdot k \cdot z / \lambda_0)}$$

donde I^0 es la intensidad de luz en el origen ($z = 0$). Esta es exactamente la ley de Lambert-Beer:

$$I = I^0 \cdot e^{(-\alpha \cdot z)} \quad (6)$$

Así, el coeficiente de absorción α se relaciona con el coeficiente de extinción k de acuerdo con:

$$\alpha = 2 \cdot k \cdot k_0 = 4 \cdot \pi \cdot k / \lambda_0 \quad (7)$$

Desde el punto de vista mecanocuántico, la absorción de la luz ocurre cuando una molécula inicialmente en un estado de energía E_1 es excitada a un estado de energía de un fotón $h \cdot \nu_0$ que satisface la relación de Planck:

$$h \cdot \nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1$$

Esto da una línea espectral, a una frecuencia ν_0 , cuya intensidad es igual a la velocidad de absorción de energía:

$$I = dE/dt = h \cdot \nu \cdot (N_2 - N_1) \cdot \rho(\nu) \cdot B_{12} \quad (8)$$

donde N_2 y N_1 , número de moléculas en estados con energía E_2 y E_1 están relacionados por la distribución de Boltzmann:

$$N_2 = N_1 \cdot e^{[-(E_2 - E_1)/k_B \cdot T]}$$

$\rho(\nu)$ es la densidad de energía de la radiación, dada por la distribución de Planck:

$$\rho(\nu) = 8 \cdot \pi \cdot h \cdot \nu^3 / c^3 \cdot [e^{(h \cdot \nu / k_B \cdot T)} - 1]^{-1}$$

y B_{12} es el coeficiente de Einstein para la absorción, que es proporcional a la probabilidad de transición por unidad de tiempo. Puede calcularse resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo por el método de perturbaciones:

$$B_{12} = 4 \cdot \pi^2 / h^2 \cdot |W_{12}|^2$$

siendo:

$$W_{12} = \int \psi_1 \cdot W \cdot \psi_2 \cdot d\tau$$

donde W_{12} es el elemento de matriz, en base a los estados cuánticos no perturbados ψ_1, ψ_2 de energía E_1 y E_2 de la perturbación W , debida a la interacción del campo electromagnético con el momento dipolar eléctrico ($p = -e_0 \cdot r$) de la molécula. La energía de perturbación viene dada por:

$$W = -p \cdot E = e_0 \cdot r \cdot E$$

de tal manera que la probabilidad de transición envuelve el momento dipolar de transición $D_{12} = \int \psi_1 \cdot e_0 \cdot r \cdot \psi_2 \cdot d\tau$, puesto que $|W_{12}|^2 = |D_{12}|^2 \cdot |E|^2$, y la intensidad de la luz es proporcional a $\langle E \rangle^2$.

El nivel de energía E de un estado cuántico ψ se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independientemente del tiempo en la aproximación de Born-Oppenheimer, donde las contribuciones a la energía de los movimientos electrónicos, vibracionales y rotacionales pueden separarse. Los niveles de energía en el infrarrojo están asociados a energía vibracional que para un oscilador armónico viene dada por: $E_{vib} = (v + 1/2) \cdot h \cdot \nu_0$ con $v = 0, 1, 2, \dots$ y para un oscilador no armónico por:

$$E_{vib} = (v + 1/2) \cdot h \cdot \nu_e - (v + 1/2)^2 \cdot x_e \cdot h \cdot \nu_e + \dots \quad (10)$$

donde $\nu_e = (1/2 \cdot \pi) \cdot (F/\mu)^{1/2}$ es la frecuencia fundamental de un modo normal de vibración con la constante de fuerza F y masa reducida μ . La constante de anarmonicidad $x_e = h \cdot \nu_e / 4 \cdot D_e$ se relaciona con el calor espectroscópico de disociación D_e . Algunas frecuencias vibracionales típicas se expresan en la tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias vibracionales típicas.

Grupo	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	Grupo	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)
-O-H	3600	-C=O	1700
-N-H	3350	-P=O	1295
-S-H	2570	-S=O	1310
≡C-H	3300	-CH ₂	1450
=C-H	3020	-CH ₃	1380-1460
-C-H	2960	-NO ₂	650
-C≡N	2100	-NH ₂	1600
-C≡C-	2050	-C-F	1100
-C=C-	1650	-C-Cl	650
-C-C-	900	-C-Br	560

No se considera en la tabla la estructura fina de los espectros debida a los movimientos rotacionales, ya que en estado condensado y adsorbido la rotación está restringida.

Las reglas de selección se obtienen fácilmente de la Eq. (8), que establece que la intensidad de la luz no será cero sólo si B_{12} no es cero. Esto significa que el momento dipolar eléctrico no debe ser cero entre los dos estados y que el elemento de matriz debe ser diferente de cero (reglas de selección). Para un movimiento de vibración puro, ello implica una relación entre el número cuántico de vibración, v , de los dos estados de energía implicados, es decir, $\Delta v = v_2 - v_1 = \pm 1$ para un oscilador armónico (frecuencia fundamental), con sobretonos $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$, de mucha más baja intensidad para un oscilador no armónico.

Un último punto a considerar es la variación de la intensidad de luz absorbida con la frecuencia. Puede verse de la ecuación (8) que I es proporcional al número de moléculas N y a ν^2 , es decir, la intensidad de la luz en el

infrarrojo es aproximadamente 100 veces más baja (para $\lambda = 5 \mu\text{m}$ o número de ondas 2000 cm^{-1}) que en el visible ($\lambda = 500 \text{ nm}$, número de ondas $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Esto trae consigo una de las dificultades de obtención de espectros de moléculas adsorbidas debido a que están presentes en la superficie en un número aproximado de 10^{15} moléculas por cm^2 , mucho menor que en el seno de la disolución (10^{21} moléculas por cm^3 en disoluciones 1 M).

2.3. Reflectancia especular. Aplicación a la espectroscopía de adsorción-reflexión. Reglas de selección superficial

Cuando la luz se refleja en la superficie que separa dos fases homogéneas, isotrópicas y semiinfinitas, caracterizada cada una por sus constantes ópticas (n y k), tanto la intensidad como la polarización de la luz se ven afectadas.

La dirección de propagación, paralela al vector k , y el vector unidad n perpendicular al plano de reflexión P define el plano de incidencia P' (Figura 1). Los vectores campo eléctrico E_i para la onda plana incidente y E_r para la onda plana reflejada, se pueden descomponer en dos componentes perpendiculares independientes, linealmente polarizadas en el plano de incidencia, E_p (polarización p) y perpendicular al plano de incidencia, E_s (polarización s). Para estas dos componentes no hay cambio en el estado de polarización después de la reflexión, como puede verse por consideraciones de simetría, pero ocurre un cambio de fase y amplitud.

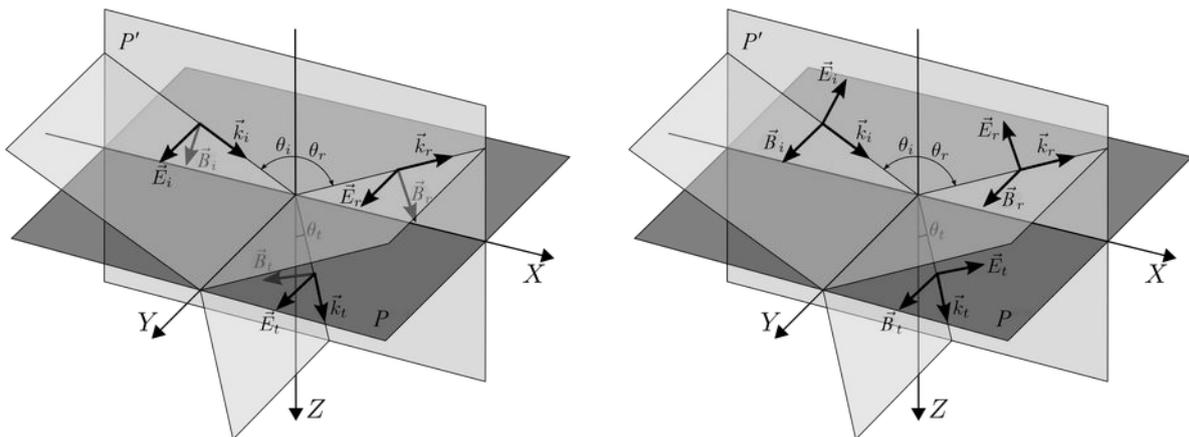


Figura 1

El coeficiente de reflectividad R de la interfase se define como la relación entre la intensidad I_r de la luz reflejada y la intensidad I_i de la luz incidente:

$$R = I_r / I_i = \langle E_r^2 \rangle / \langle E_i^2 \rangle$$

La expresión de R para polarización p y polarización s puede obtenerse de los coeficientes de Fresnel de la manera siguiente:

$$r_{\perp} = \frac{n_i \cdot \cos \theta_i - n_t \cdot \cos \theta_t}{n_i \cdot \cos \theta_i + n_t \cdot \cos \theta_t} \quad (11)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \cdot \cos \theta_i - n_i \cdot \cos \theta_t}{n_i \cdot \cos \theta_i + n_t \cdot \cos \theta_t} \quad (12)$$

donde θ_i , ángulo de incidencia y θ_t , ángulo de refracción están relacionados por la ley de Descartes (o ley de Snell):

$$n_i \cdot \text{sen } \theta_i = n_t \cdot \text{sen } \theta_t$$

Ambas relaciones (11) y (12) se cumplen para medios absorbentes, caracterizados por un índice de refracción complejo $\tilde{n} = n - ik$, de tal manera que los ángulos de incidencia y de refracción, así como los coeficientes de reflectividad, son complejos.

Para incidencia normal, suponiendo que el medio (1) es no absorbente ($k_1 = 0$), las relaciones (11) y (12) se reducen a:

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2}$$

para las polarizaciones s y p .

La variación de los coeficientes de reflectividad con el ángulo de incidencia se observa en la figura 2 para varios valores de n y k .

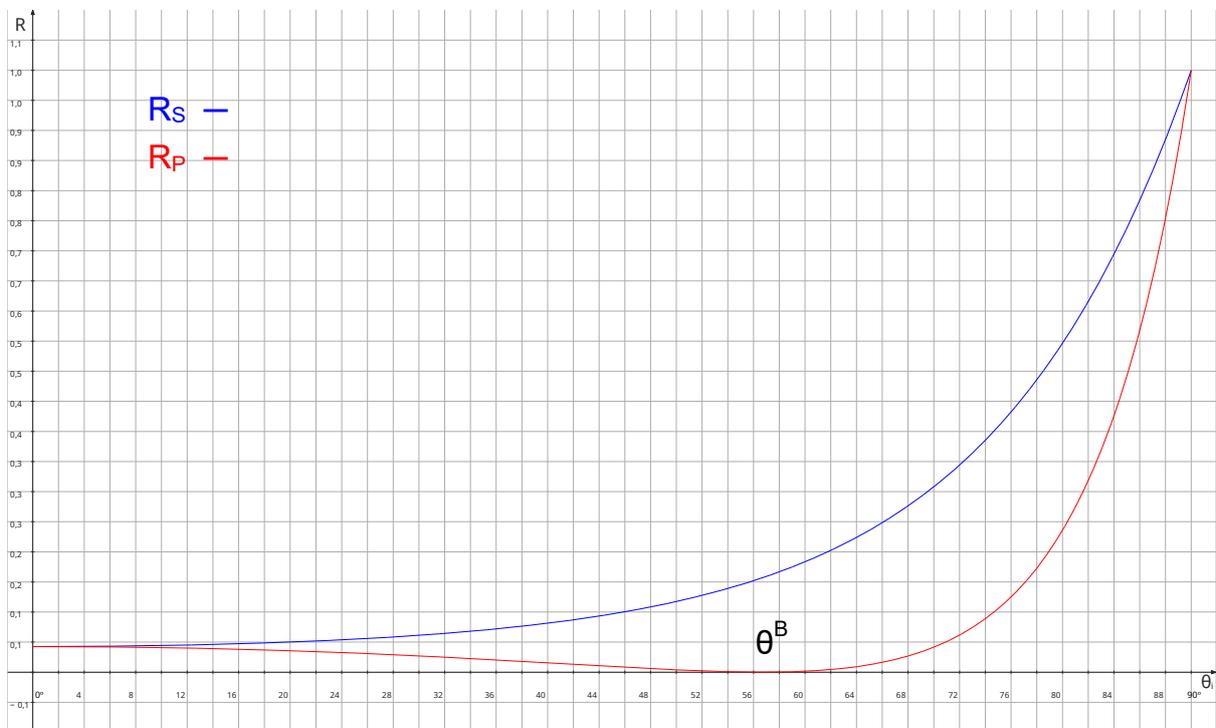


Figura 2

R_p puede alcanzar el valor cero cuando $\text{tg}(\theta_i + \theta_t)$ alcanza el valor infinito sólo para medios no absorbentes ($k_2 = 0$). Esta condición corresponde a un ángulo de Brewster de incidencia definido por $\text{tg } \theta_i^B = n_2 / n_1$ (para la interfase aire/vidrio, donde $n_1 = 1$ y $n_2 = 1.52$, este ángulo es de 57°). Para medios absorbentes, R_p exhibe un mínimo al ángulo de pseudo-Brewster. La Figura 2 muestra que los coeficientes de reflectividad de las dos componentes linealmente polarizadas son diferentes, excepto para $\theta_i = 0^\circ$ y $\theta_i = 90^\circ$, de tal manera que el estado de polarización de la luz incidente cambia después de la reflexión. El grado de polarización de una luz incidente no polarizada después de reflexión en la interfase puede definirse por la relación:

$$\Delta = \frac{I_{rs} - I_{rp}}{I_{rs} + I_{rp}} = \frac{R_s - R_p}{R_s + R_p}$$

que es máxima para el ángulo de pseudo-Brewster (puesto que R_p es mínimo). Estos hechos se utilizan en espectrofotómetros con técnicas de modulación de polarización, por ejemplo, en espectroscopía infrarroja de reflexión-absorción.

Los ángulos de fase también cambian después de la reflexión. El cambio en fase depende del ángulo de incidencia y de la constante óptica. En la tabla 3 se ven algunos valores para el caso usual considerado aquí ($n_1 < n_2$).

Tabla 3. Desplazamiento de fase en la reflexión externa según el θ_i en el caso que ($n_1 < n_2$).

Ángulo de incidencia	$\Delta\phi_{\perp}$ de	$\Delta\phi_{\parallel}$
$0^\circ \leq \theta_i < \theta_i^B$	π	0
$\theta_i^B \leq \theta_i \leq 90^\circ$	π	π

Si consideramos ahora la presencia de una capa adsorbida, o una película de espesor d , en la superficie que separa los dos medios antes considerados, puede usarse el modelo de tres fases desarrollado por Hansen (Figura 3).

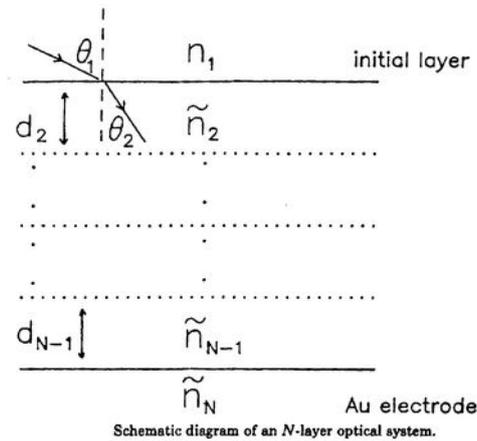


Figura 3

En este modelo, la luz incidente, que llega de la primera fase (disolución con $\tilde{n}_1 = n_1$), se absorbe en la segunda fase (la película de espesor d y con $\tilde{n}_2 = n_2 - i k_2$) y luego se refleja en la interfase entre la segunda fase y la tercera (sustrato con $\tilde{n}_3 = n_3 - i k_3$). La luz reflejada tiene una intensidad $I(d)$ más baja que la intensidad $I(0)$ en ausencia de película adsorbida. Por tanto, el cambio normalizado de reflectancia se definirá por:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} = \frac{I(d) - I(0)}{I(0)}$$

que usualmente es negativo para una película adsorbida.

En la segunda fase, resulta absorción de la luz de la interacción entre el momento dipolar eléctrico de la molécula y el vector campo eléctrico, $E = E_i + E_r$, resultante de la presencia simultánea del vector campo eléctrico incidente E_i y el vector campo eléctrico reflejado E_r . Ello se ilustra para polarización p en la figura 4, donde E_p se descompone en dos componentes, $E_{p\perp}$, perpendicular al plano de reflexión, y $E_{p\parallel}$ paralela a dicho plano.

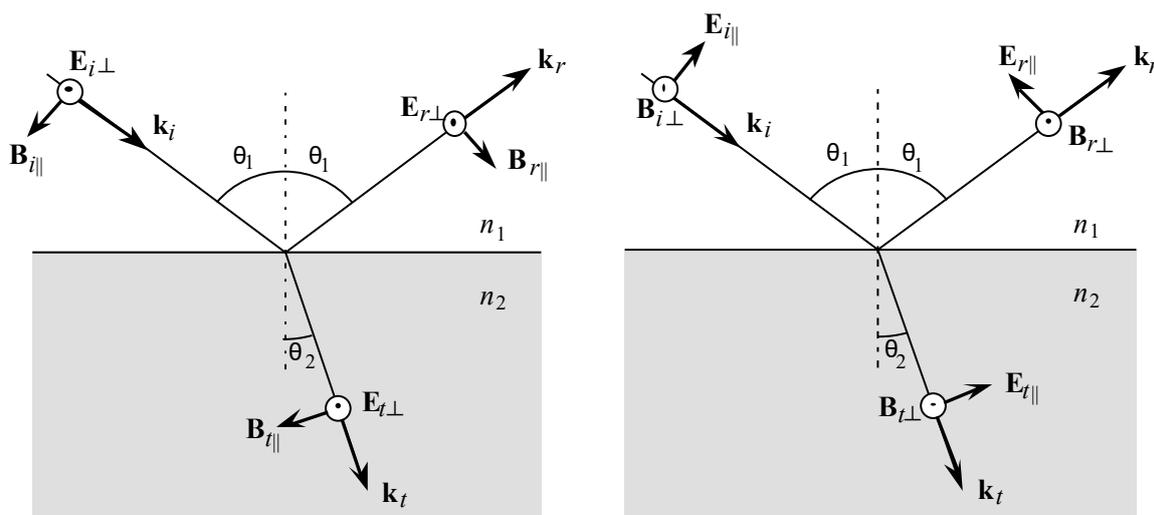


Figura 4

Para ángulos de incidencia menores que el ángulo de pseudo-Brewster θ^B ($\theta_i + \theta_t < \pi/2$), las polarizaciones *s* y *p* presentan un cambio de ángulo de fase de π (tabla 3), de tal manera que la luz incidente y reflejada se cancelan. Sin embargo, para ángulos de incidencia mayores que θ^B , el ángulo de fase para polarización *p* no cambia, y E_{ip} y E_{rp} se suman en fase. La polarización *p* resultante $E_p = E_{ip} + E_{rp}$ será máxima cerca del “grazing” de incidencia ($\theta_i \approx 90^\circ$), mientras que la polarización *s* resultante $E_s = E_{is} + E_{rs}$ será próxima a cero para cualquier ángulo de incidencia, como se ve en la figura 5.

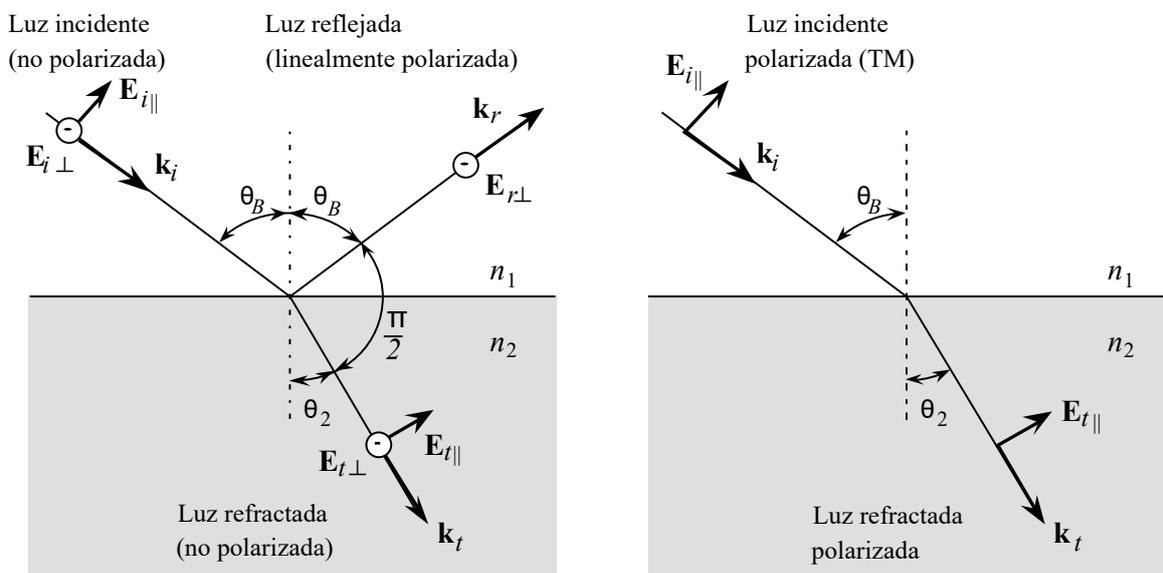


Figura 5

Esta figura muestra que $E_{p\parallel}$ es también muy pequeña, mientras que $E_{p\perp}$ se aproxima a un máximo (alrededor de dos veces la amplitud E_i^0 de la luz incidente) para altos ángulos de incidencia. Esto es particularmente cierto en el rango del infrarrojo, donde la mayoría de los metales se comportan como superficies altamente reflectivas debido a su muy alta conductividad eléctrica ($\sigma > 10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$). Esto da lugar a altos valores del coeficiente de extinción ($k > 10$). El ángulo de incidencia correspondiente al máximo de $E_{p\perp}$, es decir, el máximo de absorción de luz, es por tanto próximo al “grazing” de incidencia, puesto que alcanza el valor de $\theta_i^M = 88^\circ$ a $\lambda = 5 \mu\text{m}$ (Tabla 4).

Tabla 4. Desplazamiento de fase en la reflexión interna según el θ_i en el caso que ($n_1 < n_2$).

Ángulo de incidencia	$\Delta\phi_{\perp}$	$\Delta\phi_{\parallel}$
$0^\circ \leq \theta_i < \theta_i^B$	0	π
$\theta_i^B \leq \theta_i \leq \theta_i^M$	0	0
$\theta_i^M < \theta_i \leq 90^\circ$	$0-\pi$	$0-\pi$

Por tanto, la interacción con las moléculas adsorbidas sólo será importante para moléculas que tengan su momento dipolar eléctrico perpendicular al plano de separación. Esta restricción constituye la llamada regla de selección superficial que no es de hecho una verdadera regla de selección ya que no hay números cuánticos envueltos.

Otra consecuencia de estos hechos es que el máximo de absorción ocurrirá para luz p -polarizada. Ello justificaría la utilización de un polarizador en espectroscopía de reflectancia.

No obstante, esta regla de selección se transgrede a través de un mecanismo llamado acoplamiento vibrónico (SSP). Este se basa en que la molécula al vibrar, pierde en ciertos instantes su geometría original, y ciertos modos normales de vibración que en principio eran paralelo a la superficie de reflexión ahora momentáneamente se vuelven perpendiculares a la superficie. Esto hace que aparezcan estos modos normales de vibración paralelos a la superficie, aunque atenuados dada la poca probabilidad de este proceso.

Un aspecto interesante de señalar es la influencia de la focalización. La focalización es importante dado que involucra un factor de atenuación A , que depende tanto del diámetro de la muestra, como del diámetro del haz y también del ángulo de incidencia. Su relación se muestra en la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} A &= 1, \alpha \geq 1 \\ A &= \alpha, \alpha < 1 \end{aligned} \quad \alpha = \left(\frac{\text{Diámetro de la muestra}}{\text{Diámetro del haz}} \right) \cdot \cos \theta_i$$

Otro aspecto a tener en cuenta es el grosor de la capa de electrólito, pues resulta que las especies que están allí absorben radiación infrarroja, debilitando la señal. Este grosor puede estimarse mediante la ecuación siguiente:

$$d = 2 \cdot A \cdot \cos \frac{\theta}{\varepsilon \cdot c}$$

donde A es la absorbancia para el ángulo de incidencia θ y c la concentración de la disolución cuyo coeficiente de extinción es ε .

Utilizando el modelo de tres fases y suponiendo que el espesor, d , de la película (o de la capa adsorbida) es mucho más pequeño que la longitud de onda, λ , Mc Intyre y Aspnes calcularon los cambios de reflectividad normalizada para polarizaciones s y p con una ecuación de primer orden en d/λ . Para polarización p ello da:

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_p = \frac{8 \cdot \pi \cdot d \cdot \varepsilon_1^{1/2}}{\lambda} \cdot \Im \left\{ \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 - \varepsilon_3} \right) \cdot \left[\frac{1 - (\varepsilon_1 / \varepsilon_2 \cdot \varepsilon_3) \cdot (\varepsilon_2 + \varepsilon_3) \cdot \text{sen}^2 \varphi_1}{1 - (1 / \varepsilon_3) \cdot (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \cdot \text{sen}^2 \varphi_1} \right] \right\}$$

donde \Im significa parte imaginaria, φ_1 es el ángulo de incidencia y ε_l la constante dieléctrica del medio 1, es decir el electrólito tomado como real. La ecuación puede simplificarse para metales muy conductores ($k_3 > 10$, $\varepsilon_3 \gg \varepsilon_2 > \varepsilon_1$ y tomando $\varepsilon_l = 1$), como sigue:

$$\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_p \approx \frac{8 \cdot \pi \cdot d \cdot \text{sen} \varphi_1 \cdot \tan \varphi_1}{\lambda} \cdot \Im \{ -1 / \varepsilon_2 \} \quad (15)$$

que puede ser simplificada aún más para relativamente pequeños coeficientes de extinción de la película k_2 :

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_P \approx \frac{16 \cdot \pi \cdot k_2 \cdot d \cdot \sin \varphi_1 \cdot \tan \varphi_1}{\lambda \cdot n_2^3} = \frac{4 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \tan \varphi_1}{n_2^3} \cdot \alpha_2 \cdot d \quad (15b)$$

donde α_2 es el coeficiente de absorción de la película (ver Eq. 7). Para altos ángulos de incidencia, el factor $4 \cdot \sin \varphi_1 \cdot \tan \varphi_1 / n_2^3$ puede alcanzar valores mayores de la unidad y comportarse como un factor de aumento para espectroscopía de reflectancia cuando se compara con espectroscopía de transmisión.

Esta teoría cuantitativa falla para una monocapa o submonocapa de moléculas adsorbidas, ya que es imposible de definir una constante dieléctrica compleja ϵ_2 para una película de espesor molecular puesto que la capa no es un continuo. Sin embargo, es posible, en primera aproximación, tratar la monocapa como una película y definir un índice de refracción efectivo (o constante dieléctrica) para una submonocapa y un espesor efectivo $d = \theta \cdot d_0$, donde d_0 es el espesor de la monocapa completa y θ el factor de recubrimiento de la superficie por especies adsorbidas. Si d en la Eq. (15) se reemplaza por $\theta \cdot d_0$, el cambio de reflectividad normalizado $\Delta R/R$ será, en primera aproximación, proporcional al factor de recubrimiento θ .

Usando la ecuación (15b) y tomando $\alpha_2 = 1200 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ y $n_2 = 1.1$ para el CO, $\Delta R/R$ debido a una monocapa completa (de espesor $d_0 = 3 \text{ \AA}$) de CO adsorbido sobre platino es alrededor del 0.3% en el máximo de absorción ($\nu = 2100 \text{ cm}^{-1}$ y $\varphi_1 = 88^\circ$). Tan bajo cambio de reflectividad necesita el auxilio de técnicas de tratamiento para aumentar la relación señal ruido (técnicas de modulación seguidas de detección “lock-in” y/o técnicas de promediado).

2.4. Aplicación de la Teoría de Grupos en espectroscopía de reflectancia. Influencia del potencial en los modos de vibración

La Teoría de grupos permite conocer de manera teórica los modos normales de vibración de una molécula. Esta se basa en criterios de simetría de la molécula. Los cálculos generales se refieren a moléculas aisladas y no adsorbidas. Esto por tanto limita el cálculo para especies en disolución. Existen ya extensiones del método a moléculas adsorbidas y en estado sólido. Otro aspecto que no es considerado es la intensidad relativas de las bandas.

Uno de los conceptos que se han de tener, es que las vibraciones no son casuales y que están regidas por la simetría. Los complicados y aparentemente no periódico movimientos internos de una molécula que vibra, son el resultado de la superposición de algunos movimientos vibratorios relativamente simples, conocidos como modos normales de vibración de la molécula. Por tanto es útil conocer todos estos modos normales de vibración, así para moléculas no lineales el número de modos normales será $3n - 6$ donde n es el número de átomos que vibran simultáneamente. Para moléculas lineales es $3n - 5$ modos normales de vibración. El siguiente aspecto es conocer la simetría de la molécula. El siguiente paso es ver la simetría de los modos de vibración, para ello se aplican los elementos de simetría del grupo de simetría de la molécula y se ve como afectan a las coordenadas cartesianas de cada átomo obteniéndose los valores de los caracteres de la representación reducible Γ_t , a partir de los cuales se puede obtener como combinación lineal de representaciones irreducibles A, B, E, T , etc... Llegado este punto queda descomponer Γ_t en $\Gamma_{tras} + \Gamma_{rot} + \Gamma_{vib}$, esto se hace con la ayuda de la tabla de caracteres. Obtenida la representación reducible vibracional queda distinguir que bandas serán activas en el infrarrojo, cuales en Raman y aquellas que son activas en ambas o en ningunas. Existen para ello unas reglas que dicen:

1. Una vibración fundamental será activa en el infrarrojo (es decir, dará lugar a una banda de absorción) si el modo normal que se excita pertenece a la misma representación que cualquiera de las coordenadas cartesianas donde están referidos también las orientaciones del vector eléctrico oscilante de la radiación.
2. Una transición fundamental será activa en Raman (es decir, dará lugar a un pico Raman) si el modo normal de que se trata, pertenece a la misma representación que uno o varios de los componentes del tensor de polarización de la molécula.
3. En una molécula centrosimétrica, ninguna vibración activa en Raman lo es también en el infrarrojo, y

viceversa (Regla de exclusión).

Una vez visto que modos normales de vibración tenemos, podemos calcular las constantes de fuerzas de dichos modos. Este calculo es más complicado y está fuera de la finalidad de este trabajo. Tampoco vamos a tratar las resonancias de Fermi.

Un aspecto importante que se observa cuando las moléculas están adsorbidas en la superficie del electrodo es que las frecuencias de los modos normales de vibración aparecen desplazadas respecto a los valores obtenidos en disolución o en estado gaseoso. Este desplazamiento en la frecuencia de vibración está relacionado con el potencial aplicado en el electrodo. Aunque también se observa una influencia del disolvente empleado y del tamaño del catión del electrólito soporte empleado. También se observa un cambio en las intensidades de las bandas en los espectros. Todos estos fenómenos no pueden ser abordados por una única teoría hasta el momento. Así, existen dos modelos teóricos que son capaces de explicar satisfactoriamente estos hechos:

Teoría de Orbitales Moleculares, donde se aplica la retrodonación de electrones.

Efecto electroquímico Stark, donde se implica un acoplamiento entre los momentos dipolares de los modos normales de vibración con el campo eléctrico existente en la doble capa.

La Teoría de Orbitales Moleculares predice un cambio en la frecuencia de los modos normales de vibración de una molécula que se adsorbe en un sustrato metálico. Esta variación se produce esté o no aplicando un potencial en el sustrato metálico. Esto se debe a que los electrones pueden ser donados desde el más alto orbital molecular ocupado (HOMO) de la molécula adsorbida a los orbitales d desocupados del sustrato metálico, que a su vez cede al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) de la molécula adsorbida. Esto es a lo que llamamos una retrodonación de electrones. Según el tipo de enlace (si es un enlace tipo σ , o tipo π), el cambio de la frecuencia será en sentido creciente o decreciente. Si el enlace es predominantemente σ , al retrodonar los electrones a un orbital enlazante de más alta energía, el enlace se hace más fuerte y por lo tanto disminuye la frecuencia de vibración. Por el contrario si el enlace es predominantemente π al retrodonar los electrones a un orbital antienlazante, se debilita el enlace aumentando la frecuencia de vibración. Esto ocurre sin la influencia de la aplicación de un potencial. Cuando se aplica un potencial negativo en el sustrato metálico se debilita el enlace metal-adsorbato, produciendo un desplazamiento a más bajo número de onda. Si se aplica un potencial positivo, la carga en el electrodo es mayor, el enlace se fortalece y la banda del modo de vibración se desplaza a un número de onda mayor. Sin embargo aquí no se tiene en cuenta otros fenómenos observados, como son la influencia del disolvente empleado ni la influencia del tamaño del catión del electrólito soporte empleado.

Dado los aspectos mencionados anteriormente, hace falta un modelo para que incluya estos aspectos. El efecto electroquímico Stark tiene en cuenta estos aspectos. Este implica un acoplamiento entre electrones altamente polarizables del adsorbato con el fuerte campo eléctrico existente en la doble capa. El modelo de Gouy-Chapman-Stern predice que, si la concentración de electrólito es alta (1 M), la mayor parte de la caída de potencial será aproximadamente lineal con la distancia y ocurrirá dentro de unos pocos Ångströms de la superficie del electrodo. Las especies adsorbidas actúan como un dieléctrico, produciendo unas caídas de hasta 10^9 V m^{-1} . La interacción entre este campo eléctrico y el momento dipolar de los modos normales de vibración de la molécula pueden conducir a cambios en la frecuencia vibracional. Además del potencial influye la polaridad del disolvente, pues este compite y está rodeando a las especies adsorbidas. También el tamaño del catión influye al representar un aumento en el plano exterior de Helmholtz (OHP), y esto influye en el campo eléctrico pues disminuye conforme aumentamos la distancia del OHP. A partir de todas estas consideraciones Lambert ha deducido la siguiente ecuación:

$$\left(\frac{\partial \nu}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial \nu}{\partial E}\right) \cdot \left(\frac{C}{\epsilon}\right)$$

donde $\partial \nu / \partial E$ es la variación del número de onda con el campo eléctrico, C es la capacidad de la doble capa, y ϵ la permitividad del disolvente. En la tabla siguiente (5) se muestran la influencia del disolvente y del tamaño del catión respectivamente.

Tabla 5. Tasa de ajuste Stark experimental para los disolventes investigados.

Disolvente	Constante dieléctrica	Tasa de ajuste Stark /cm ⁻¹ V ⁻¹
1,2-Dicloroetano	10.9	19
Metanol ($E > 0.4$ V)	32	20
Metanol ($E > 0.2$ V)	32	25
Acetonitrilo	36	22
Agua	78	30
N-metilformamida	182	22

Otro aspecto a destacar es la alteración de las intensidades que sufren los modos normales de vibración de la molécula adsorbida. Esta se produce también por el fuerte campo eléctrico existente en la doble capa. Este produce grandes cambios en la polarizabilidad de la molécula y repercute en la intensidad de la transición vibracional. La intensidad de una transición vibracional viene dada por la ecuación:

$$B = \frac{2 \cdot \pi^2 \cdot \nu \cdot T}{\epsilon_0 \cdot h \cdot c} \cdot P_{fi}^2$$

donde ν es la frecuencia de la transición infrarroja, h la constante de Planck, c la constante de la velocidad de transmisión de la luz en el vacío, T es el número de dipolos adsorbidos por área de sección de cruce en el camino óptico, ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, y P_{fi} es el elemento de la matriz correspondiente a la transición del dipolo. El operador del momento dipolar puede ser expresado como:

$$P = P_0 + P_{ind}$$

donde:

$$P_{ind} = E_z \cdot \alpha_{zz}$$

Aquí, E_z es la magnitud del campo eléctrico normal a la superficie y α_{zz} es la polarizabilidad de la molécula adsorbida en una dirección normal a la superficie del electrodo. A partir de un desarrollo de Taylor de segundo orden se obtiene la expresión final para la transición del momento dipolar:

$$P_{fi} = \left[\psi_f \cdot \left(\frac{d\mu}{dr} \right) \cdot r \cdot \psi_i \right] + E \cdot \left[\psi_f \cdot \left(\frac{d\alpha}{dr} \right) \cdot r \cdot \psi_i \right]$$

Así una especie adsorbida que tenga una componente de la derivada del momento dipolar normal a la superficie del electrodo dará un aumento en la intensidad de la banda correspondiente al modo normal de vibración. Este efecto es tal, que en ciertos casos hace violar la regla de selección superficial (acoplamiento vibrónico).

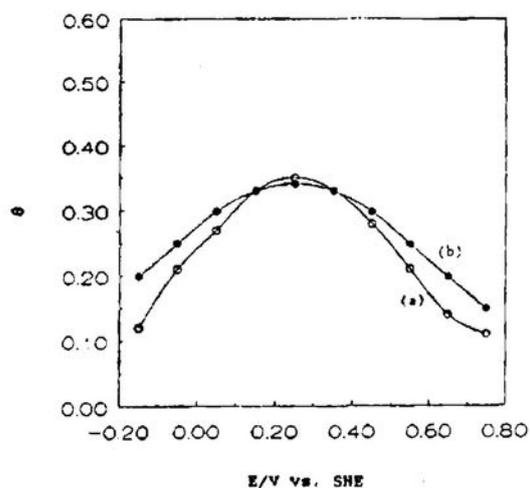
2.5. Modelos de adsorción de Bockris:

Este modelo parte de una serie de suposiciones. Este primero es para los compuestos orgánicos (no iónicos):

- Las especies orgánicas permanecen intactas en este rango de potencial.
- Las moléculas de agua solo se adsorben en 3 orientaciones.
- Se dan condiciones de reversibilidad.
- Se tiene en cuenta las interacciones laterales y la heterogeneidad de electrodo.

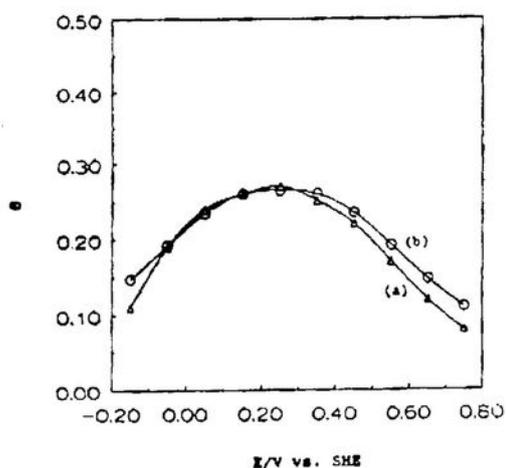
$$\frac{X_A}{X_{W\uparrow}^o + X_{W\downarrow}^p + X_{W\rightleftharpoons}^q} \cdot e^{\left(\frac{r_1 \cdot \theta + r_2 \cdot \theta^{1/2} + r_3 \cdot \theta^3}{kT} \right)} = \frac{C_A}{55.5} \cdot e^{\left(\frac{-G_A^o + n \cdot G_w^o}{RT} \right)} \cdot e^{\left(\frac{\mu_A \cdot E}{kT} \right)} \cdot e^{\left(\frac{-n \cdot \mu_w \cdot E \cdot B_w}{kT} \right)} \cdot e^{\left(\frac{0.32 \cdot N_w \cdot C_w \cdot B_w^2}{kT} \right)}$$

La comparación entre los datos teóricos y experimentales se muestran en la figura 6 y 7.



Comparison of θ - V curves for (a) experimental and (b) theoretical results predicted by the adsorption model for the adsorption of 10^{-4} M n-valeric acid on a platinum electrode.

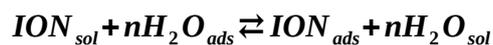
Figura 6



Comparison of θ - V curves for (a) experimental and (b) theoretical results predicted by the adsorption model for the adsorption of 10^{-5} M phenol on a platinum electrode.

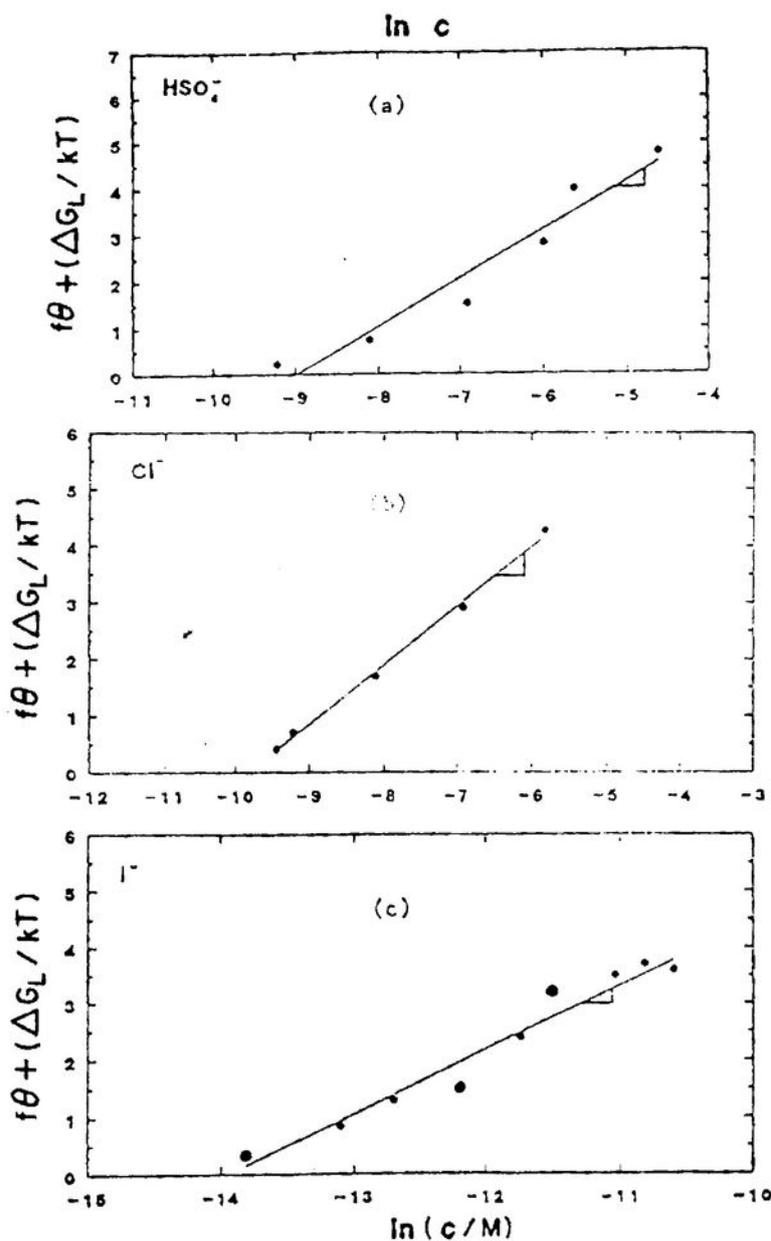
Figura 7

El segundo modelo se aplica a iones inorgánicos. Se parte del proceso:



$$\theta = \frac{1}{f} \cdot \left(-\frac{\Delta \cdot G_{Ch,i}^0}{k \cdot T} - \frac{\Delta \cdot G_{Ch,w}^0}{k \cdot T} - \frac{\Delta \cdot G_E}{k \cdot T} - \frac{\Delta \cdot G_L}{k \cdot T} + \frac{f}{2} + \ln \frac{C}{C_w} \right)$$

Su correlación con los datos experimentales se muestran en la figura 8.



Plot of $f\theta + \Delta G_L^0 / kT$ vs. $\ln c$ for the adsorption of (a) HSO_4^- ($z = 0.8$), (b) Cl^- ($z = 0.4$), and (c) I^- ($z = 0.1$) on platinum $T = 298$ K, $f = 12$. The parameters used in the calculations are listed in Table 3. The smaller points in the iodide plot represent values obtained by interpolation.

Figura 8

3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Es sólo en los últimos años cuando la espectroscopía de vibración en el infrarrojo ha sido utilizada con éxito como técnica "in situ" para investigar la interface electrodo/electrolito. Sin embargo, ahora que las primeras aplicaciones han sido publicadas, no hay duda que la técnica llegará a ser una herramienta de rutina para obtener datos vibracionales de especies adsorbidas o especies en la doble capa.

En los últimos trece años se han desarrollado dos métodos principales. En el método denominado “espectroscopía de reflectancia externa en el infrarrojo”, el haz pasa a través de una ventana, cruza una capa muy delgada de disolución de electrólito, y realiza una reflexión simple en la superficie electródica (Figura 9a). En el método de “espectroscopía de reflectancia interna en el infrarrojo”, el haz alcanza la superficie desde el interior, es decir, a través de un sustrato ópticamente transparente, en el que se ha depositado un electrodo en capa fina, realiza el haz después una o varias reflexiones para mejorar la relación señal-ruido (Figura 9b).

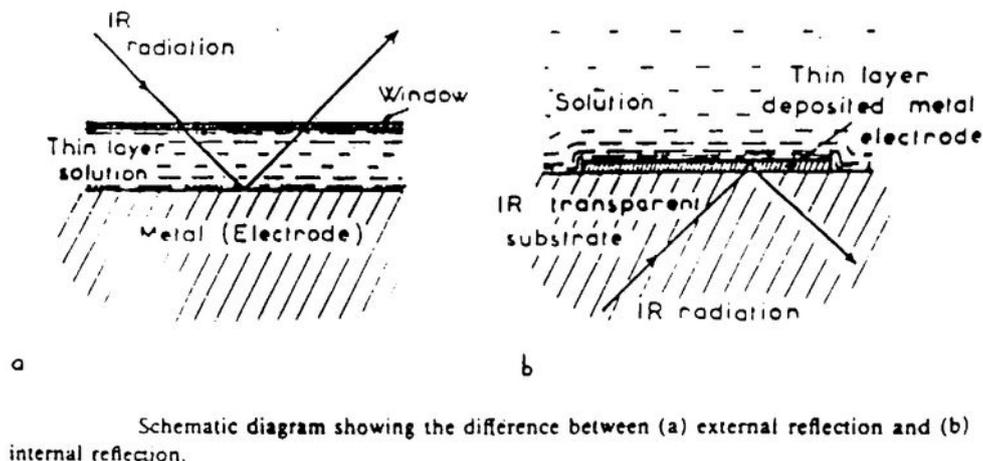


Figura 9

El lento desarrollo de la espectroscopía de reflectancia externa en la interfase metal/disolución puede atribuirse debido a la idea general, aceptada por la mayoría de los espectroscopistas hasta finales de los sesenta, de que la presencia de una capa de disolvente acuoso en contacto con el electrodo debería ser un insuperable obstáculo para que el haz infrarrojo alcanzase la superficie electródica. Sin embargo, utilizando técnicas de aumento de señal como detección sensible a la fase con promediados de señales, así como tratamientos de señales con microordenadores, ha sido posible mejorar grandemente la sensibilidad y evitar las dificultades debidas a la debilidad de las señales.

Este problema no afecta a la espectroscopía de reflectancia interna puesto que el haz no pasa a través de la disolución. Sin embargo hay una seria restricción debido al empleo de electrodos depositados en capa fina. Esta técnica funciona bien cuando no tienen que considerarse las propiedades catalíticas de la superficie electródica. Sin embargo, para aplicaciones en electrocatalisis, debe tenerse en cuenta que un electrodo depositado en capa fina puede comportarse de diferente manera que un electrodo normal inmerso en una disolución.

Hasta el momento, puesto que ambas técnicas son adecuadas, hay una considerable actividad en el área de la espectroscopía infrarroja de la interfase electrodo/electrolito. Después, de las primeras publicaciones por Bewick et al. (Electrochim. Acta, 25 (4), 465 (1980), Surface Sci. 101, 131 (1981).), para reflexión externa y Neugebauer et al. para reflexión interna, las técnicas se han desarrollado en direcciones distintas aunque relacionadas, de acuerdo con el tipo de espectrómetro utilizado (dispersivo o de transformada de Fourier) y el tipo de celda utilizada (para reflexión interna o externa).

3.1. Espectrómetros dispersivos

Varios sistemas dispersivos pueden usarse en espectrómetros infrarrojo. En el desarrollo inicial de las técnicas EMIRS (espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo electroquímicamente modulada) y LPSIRS (espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo con rampa de potencial lineal) se utilizaron redes de detección y en el caso de IRRAS (espectroscopía de reflexión-absorción en el infrarrojo) se utilizó un simple “wedge”.

Se han diseñado varios espectrofotómetros que no vamos a detallar, en una constante preocupación por obtener

la máxima energía de salida.

3.2. Técnicas de reflectancia externa

El gran éxito que en los últimos años está teniendo la espectroscopía de reflectancia infrarroja para el estudio de la interfase electrodo/electrolito, se debe al acoplamiento de las técnicas espectroscópicas y electroquímicas. Además y debido a la fuerte absorción del disolvente y por tanto la consecuente debilidad de la señal que interesa, se ha hecho indispensable utilizar técnicas adicionales muy potentes para extraer la señal libre de ruidos. Describiremos brevemente las técnicas utilizadas que no emplean la transformada de Fourier.

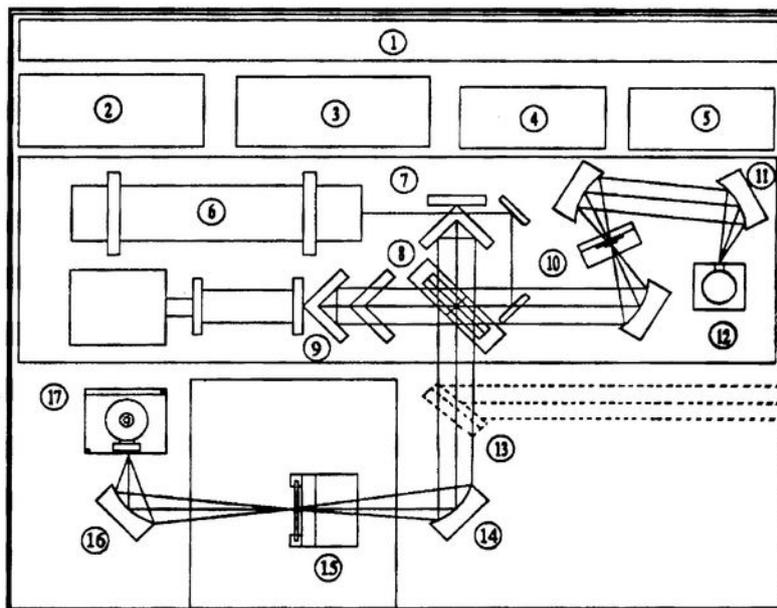
En EMIRS, el método consiste en la interacción de la radiación incidente con una capa adsorbida sobre la superficie metálica de un electrodo plano y pulido cuyo potencial se modula a una frecuencia dada ω_0 generalmente próxima a 10 Hz. los límites de los pulsos ΔE se escogen para inducir una perturbación bien en el grado de recubrimiento de una especie dada adsorbida (en cuyo caso la cantidad de especie adsorbida varía con el potencial), o bien en la constante de fuerza de los enlaces intramoleculares de las especies, o del enlace que une las especies a la superficie (en cuyo caso θ permanece constante). Después de una simple reflexión en la superficie electródica, el haz es enfocado sobre el detector que es un detector sensible a la fase. La señal que tiene que analizarse (generalmente una mezcla de varias frecuencias ω_i) se modula primero a una adecuada frecuencia de reflectancia ω_0 , comparandose con la señal de referencia.

Los voltajes que difieren en frecuencia son en su mayoría rechazados, mientras que los de frecuencia ω_0 pasan por un máximo cuando están en fase con la señal de referencia. Así el detector sensible a la fase permite que las señales en fase y frecuencia pasen y rechaza el ruido. En EMIRS se modula el potencial electródico mientras que en IRRAS se modula el estado de polarización del haz reflejado. El método puede combinarse para aumentar la sensibilidad, con el promediado de señales utilizando la transformada de Fourier que más adelante comentaremos.

La forma de la banda de absorción depende del tipo de detector y de la manera como se procesa la señal. Si sólo se requiere información cualitativa la forma no es importante. Sin embargo, si se desea información cualitativa es necesario un análisis detallado de las bandas.

Debido al procedimiento de detección la señal EMIRS es en cada instante proporcional a la diferencia de intensidad de la radiación reflejada a los dos potenciales límites del pulso aplicado al electrodo. Los pulsos pueden ser de unas pocas decenas a centenas de mV con frecuencias en el intervalo de unos pocos de Hz a varios cientos, dependiendo de la respuesta del sistema electroquímico. Se pueden esperar varias formas teóricas de la señal dependiendo de si las especies que absorben la radiación lo hacen a uno o a los dos potenciales límites.

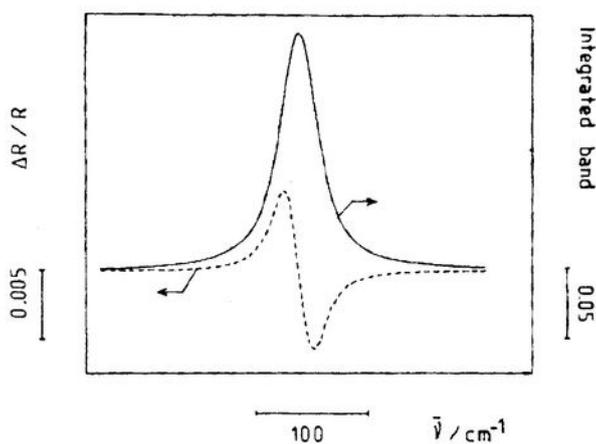
De acuerdo con los varios casos límites, la señal EMIRS puede aparecer como una banda simple (positiva o negativa), una banda dipolar (con lóbulos negativos y positivos) o ninguna banda si a recubrimiento constante, el cambio del potencial no afecta suficientemente la constante de fuerza del enlace. En el caso de bandas dipolares se puede obtener información cuantitativa de las intensidades pico a pico sobre la banda real. Omitiremos el análisis matemático. Los cambios en $\Delta R/R$ caen en el rango de 10^{-3} a 10^{-6} muy débiles para equipos convencionales. En la figura 16 se ve el equipo. Otra manera de aumentar la sensibilidad con estas técnicas, consiste en la utilización de un conjunto de promediados y procesamiento de la señal por medio de un complejo software, la relación señal-ruido (S/N) mejora con el número de espectro sumados y promediados ya que S/N varía con la raíz cuadrada del número de muestras n . Cuatro muestras mejoran la relación S/N por un factor de dos, dieciséis por cuatro y sesenta y cuatro por ocho.



Research Series 1 Spectrometer Major Parts. The following parts are used to perform FTIR data acquisition: 1) printed-circuit (PC) control board, 2) AC wiring module, 3) infrared source power supply, 4) ADC power supply, 5) digital/servo power supply, 6) laser and laser power supply, 7) fixed-position cube-corner mirror, 8) beamsplitter, 9) moving cube-corner mirror, 10) iris, 11) source mirror, 12) water-cooled infrared source, 13) optional beam-translation mirror, 14) sample mirror, 15) sample holder, 16) detector mirror, and 17) detector.

Figura 16

Una mejora en el procesamiento de las señales de EMIRS es el denominado EMIRS Integrado. Este método ofrece la ventaja de poder calcular los centros de bandas complejas. Además de la reducción de ruido subsiguiente. Esto se aplica a tres tipos de bandas las bipolares y las de forma de *M*. Los resultados obtenidos de aplicar este método son satisfactorios como muestran las figuras 17 a,b y c:



Integrated band (—) obtained by integration of a bipolar EMIRS band (---), using the trapezoidal method (see text).

Figura 17a

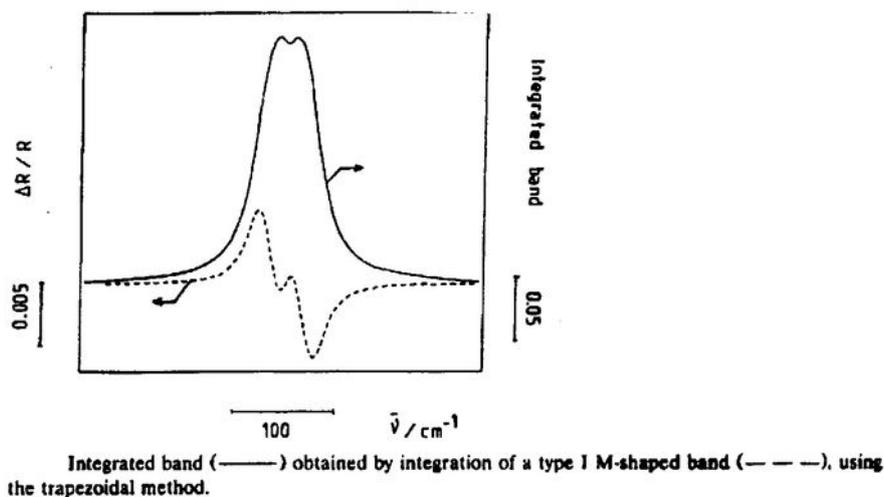


Figura 17b

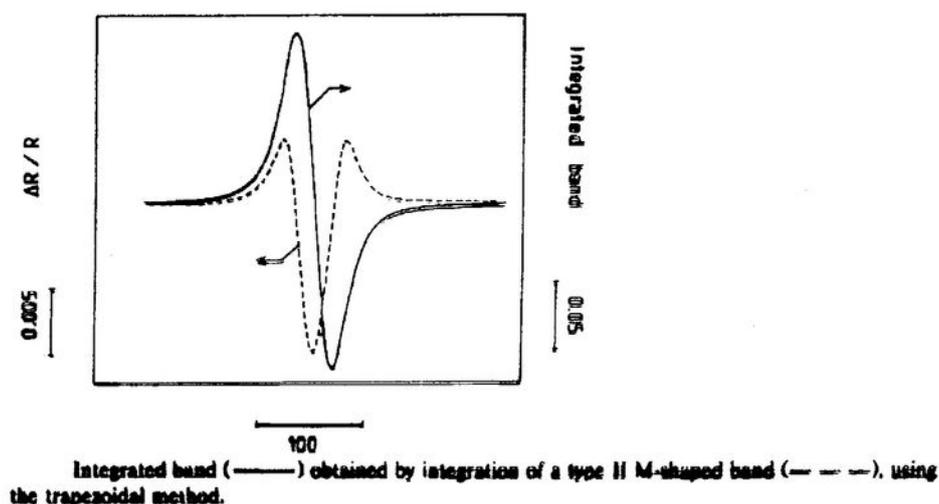


Figura 17c

Otra técnica es la llamada LPSIRS. En esta técnica, desarrollada por Kunimatsu, una radiación monocromática se refleja en una superficie electrónica cuyo potencial varía rápidamente entre dos límites adecuados por LSVC. Los cambios pequeños en la absorción de la radiación se detectan usando técnicas de acumulación de espectros obteniéndose los reflectogramas ($\Delta R/R$ versus E para una longitud de onda determinada). Registrando bastantes experimentos a varias longitudes de onda y por subsiguientes transformaciones es posible reconstruir los espectros de la forma usual $\Delta R/R$ versus número de onda para un potencial dado. Es una técnica particularmente útil, cuando se estudian sistemas inestable. Sin embargo, las acumulaciones pueden requerir mucho tiempo (varias horas) y el método está restringido a estrechos márgenes de longitudes de ondas. El equipo es el mismo que en EMIRS.

En la figura 18 se observa claramente los resultados con esta técnica. Cada reflectograma da la dependencia entre el potencial y la reflectividad relativa a una longitud de onda fija. Para obtener el espectro hay que registrar muchos reflectogramas a longitudes de onda próximas (cuya separación determina la resolución espectral). La figura es ilustrativa.

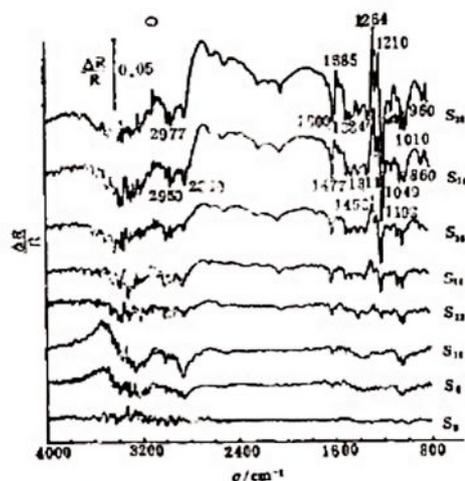


Fig.2 The spectra recorded during cyclic voltammetry of $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 2,6-dimethylphenol + $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH methanol solution at gold electrode. The spectrum numbers correspond to those of the cyclic voltammogram shown in Fig.1.

Figura 18

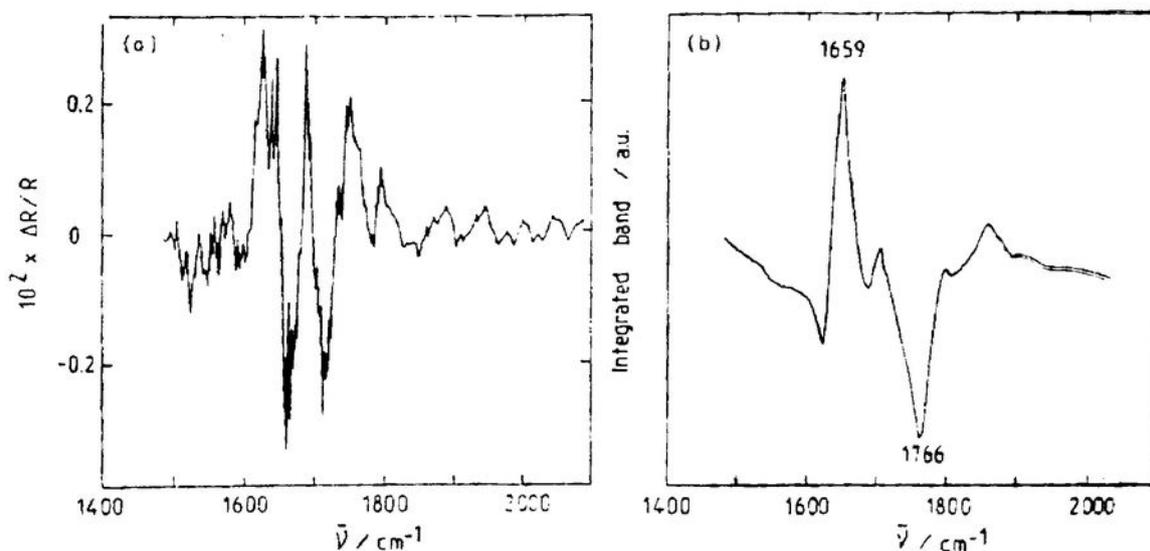
Otra técnica es la denominada IRRAS. Según la teoría de Greenler sobre las reglas de selección superficial que ya hemos considerado, las moléculas adsorbidas o más precisamente aquellas con un momento dipolar no nulo y perpendicular a la superficie electródica, son capaces sólo de absorber la radiación *p*-polarizada y no la componente *s*-polarizada. En contraste las moléculas del seno de la disolución absorben las componentes *s* y *p*. En principio, es posible utilizar esta ventaja para discriminar entre ambos tipos de moléculas.

En la técnica de Golden et al. la radiación infrarroja es primero modulada a una frecuencia ω_c y enfocada sobre el electrodo (Fig. 17). El haz reflejado pasa luego a través de un modulador fotoelástico y un polarizador *p*. La radiación es así alternativamente modulada entre estados *s* y *p*. Una doble detección síncrona, necesaria para demodular el haz reflejado permite la medida alternativa de las intensidades *s* y *p*. Esta técnica se denomina espectroscopía infrarroja de absorción reflexión fotomodulada PM-IRRAS.

La señal se normaliza de acuerdo con la expresión:

$$\frac{I_s - I_p}{I_s + I_p}$$

Se realizan dos series de medidas, una *A* con la disolución electrolítica sólo y otra *B* con la especie electroactiva. El cálculo de $[\Delta B - \Delta A] \cdot \lambda$ para cada potencial permite rechazar la información debida a las especies en disolución y establecer los espectros de diferencias de las especies adsorbidas a cada potencial $[\Delta_{B-A}, \lambda] \cdot E$. En las siguientes figuras 19 a y b se compara EMIRS e IRRAS.



(a) EMIRS spectrum in the range 1400–2100 cm^{-1} , of the adsorbed layer resulting from the adsorption of 0.1 M CH_3COOH at a polycrystalline platinum electrode, in 0.5 M HClO_4 , $\delta E = 400$ mV, $\bar{E} = 0.3$ V vs. RHE, $f = 13.5$ Hz, one spectral scan, room temperature (extracted from previous work, see ref. 21); (b) corresponding integrated EMIRS spectrum.

Figura 19a

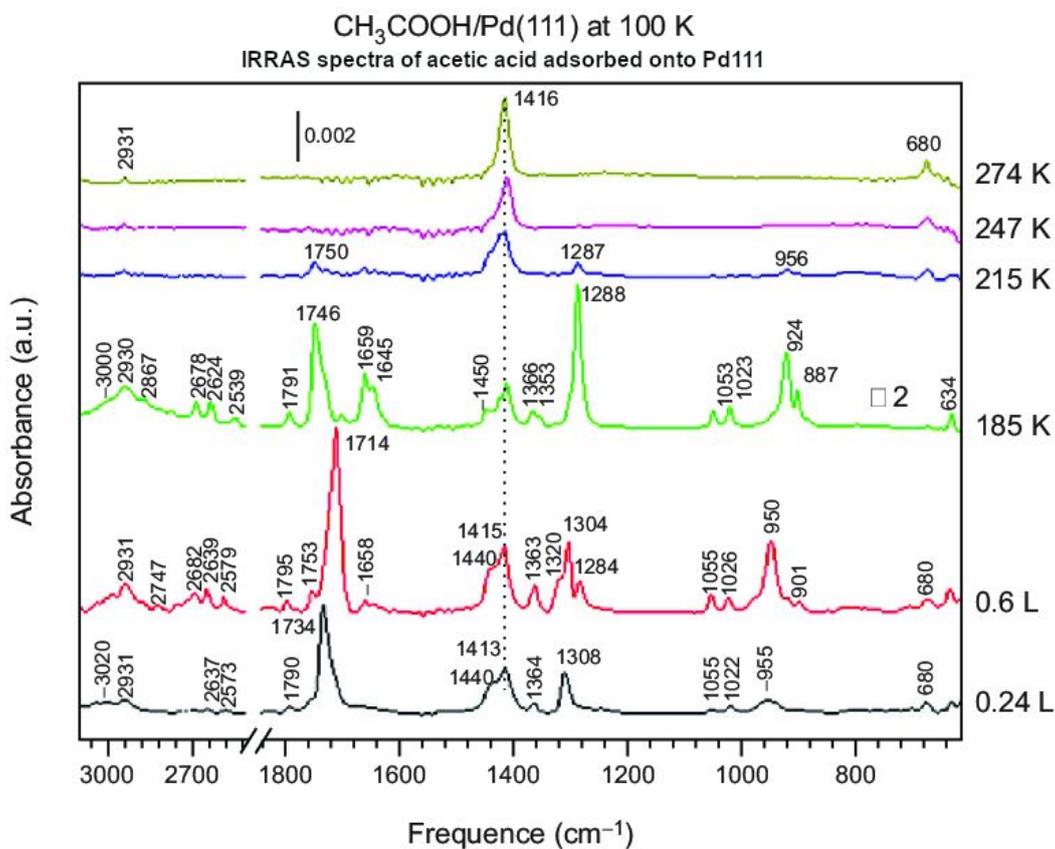


Figura 19b

3.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En los espectrómetros de red de difracción la luz se dispersa por un monocromador, lo que significa que el detector recibe cada longitud de onda separadamente y, como consecuencia la intensidad es baja. En espectroscopía por transformada de Fourier, por otra parte, todas las longitudes de onda son recibidas simultáneamente por el detector. La alta energía de respuestas da lugar a una elevada relación señal-ruido.

La parte fundamental del instrumento es el llamado interferómetro de Michelson. Consiste en un divisor del haz (beam splitter) y dos espejos, uno fijo y otro móvil (Figura 20).

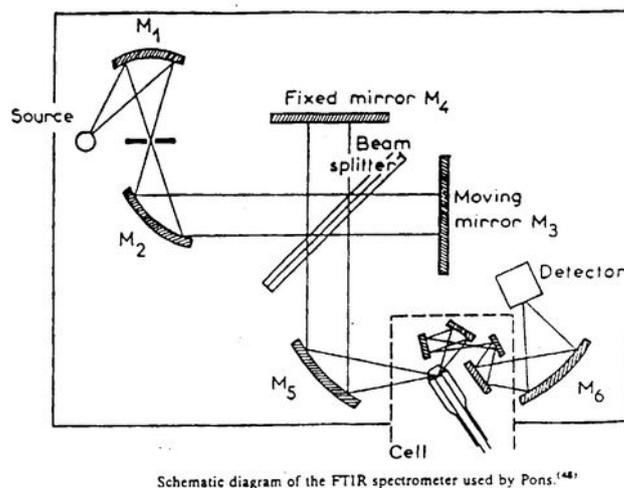
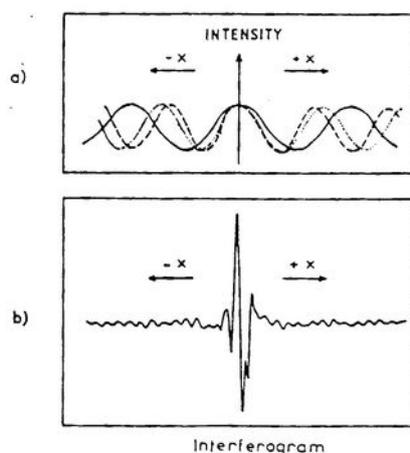


Figura 20

La radiación infrarroja, emitida por una fuente de banda ancha, entra en el interferómetro y se divide en dos haces de igual intensidad. Ambos haces son reflejados por los espejos hacia el “beam splitter”. Dependiendo del desplazamiento relativo del espejo móvil x , los haces se recombinan en forma constructiva o destructiva. La intensidad resultante es, por tanto, del tipo senc/x . El interferograma, que se produce por la suma de las interferencias, tiene su máximo para $x=0$, debido a que todas las longitudes de onda interactúan constructivamente, dando lugar al “center burst”. A ambos lados del “center burst” (es decir, cuando el espejo móvil se desplaza), la cantidad de interferencia constructiva disminuye rápidamente (Figura 21).



Principle of obtaining an interferogram with a Michelson interferometer: (a) Light intensity of the different monochromatic waves issued from the IR source as a function of the relative displacement x of the moving mirror; (b) constructive and destructive recombination of the reflected beams, leading to an interferogram with a maximum intensity when the waves are in phase ($x = 0$).

Figura 21

La intensidad, que depende de x , viene dada por:

$$I(x) = \frac{1}{2} \cdot I(0) + \int_0^{\infty} I(\bar{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \bar{\nu} \cdot x) d\bar{\nu}$$

donde $I(\bar{\nu})$ es la intensidad a cada número de onda e $I(0)$ su valor para $x = 0$.

El segundo término de esta expresión se conoce como función interferograma:

$$F(x) = \int_0^{\infty} I(\bar{\nu}) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \bar{\nu} \cdot x) d\bar{\nu}$$

Realizando la transformada de Fourier de $F(x)$, es posible obtener el espectro:

$$I(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(x) \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot \bar{\nu} \cdot x) dx$$

Sin embargo se presentan dos problemas que pueden resolverse por cálculo con ordenadores. El primero deriva del hecho de que la integral anterior se toma desde $-\infty$ a $+\infty$, mientras que la medida experimental está limitada por el máximo desplazamiento del espejo móvil. (Esta corrección se conoce como corrección de apodización). El segundo problema es debido al error de fase, que hace que el interferograma no sea totalmente simétrico en $x = 0$.

El espectrofotómetro de transformada de Fourier posee varias ventajas sobre los convencionales:

1. Simplicidad y reproducibilidad.
2. Velocidad (ventaja de Fellgett).
3. Alta energía de salida (ventaja de Jacquinot), debido a la no utilización de rendijas.
4. Precisión en la determinación de frecuencias (ventaja de Conne) debido al uso de un láser interno subsidiario.

3.4. Medidas de reflexión externa

Los espectrofotómetros comerciales de FTIR se diseñan para experimentos de transmisión. Es necesario, por tanto, la utilización de un accesorio de reflectancia para desviar el haz y enfocararlo sobre la superficie del electrodo de trabajo en la célula.

De hecho, se requieren espectrómetros sofisticados para trabajar con la interfase electrodo/electrólito. En particular, deben permitir acceder a varias memorias para tratar los interferogramas en los dos potenciales límites que se utilizan. Deben permitir restar espectros y otras operaciones necesarias para generar el espectro final de las especies detectadas.

3.5. Espectroscopía Infrarroja de Reflexión Interfacial por Transformada de Fourier Sustractivamente Normalizada (SNIFTIRS)

Pons y colaboradores han desarrollado la técnica de SNIFTIRS que consiste en el registro de sucesivas series de 4 a 8 interferogramas a cada uno de los potenciales límites, $E1$ y $E2$. Estos potenciales se escogen de acuerdo con el comportamiento electroquímico del sistema estudiado. $E1$ es el potencial de referencia y $E2$ un potencial de interés al que se produce el proceso electroquímico. El paso entre uno y otro potencial se repite hasta que se obtiene la deseada relación señal-ruido (una media de 100 registros es generalmente suficiente). Si $R1$ y $R2$ son las reflectividades, es fácil calcular el cambio relativo por:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_2 - R_1}{R_1} = \frac{R_2}{R_1} - 1$$

Esta técnica se ha mostrado adecuada para la detección “in situ” de intermediatos electrogenerados en la doble capa así como especies adsorbidas en la superficie electródica.

4 Investigaciones realizadas usando SNIFTIRS

4.1. Par ferro/ferri

El espectro se hizo a un potencial de referencia de -0.2 V. El electrolito soporte es K_2SO_4 0.5 M. En la adsorción del ferricianuro, al aumentar el potencial, se oxida a ferricianuro y finalmente se detecta $Fe(CN)_3$ como especie adsorbida. Figura 22. También se ha visto que si añadimos H_2 la reacción no transcurre y no se desorbe el ferrocianuro. Se ha estudiado el efecto del electrolito soporte.

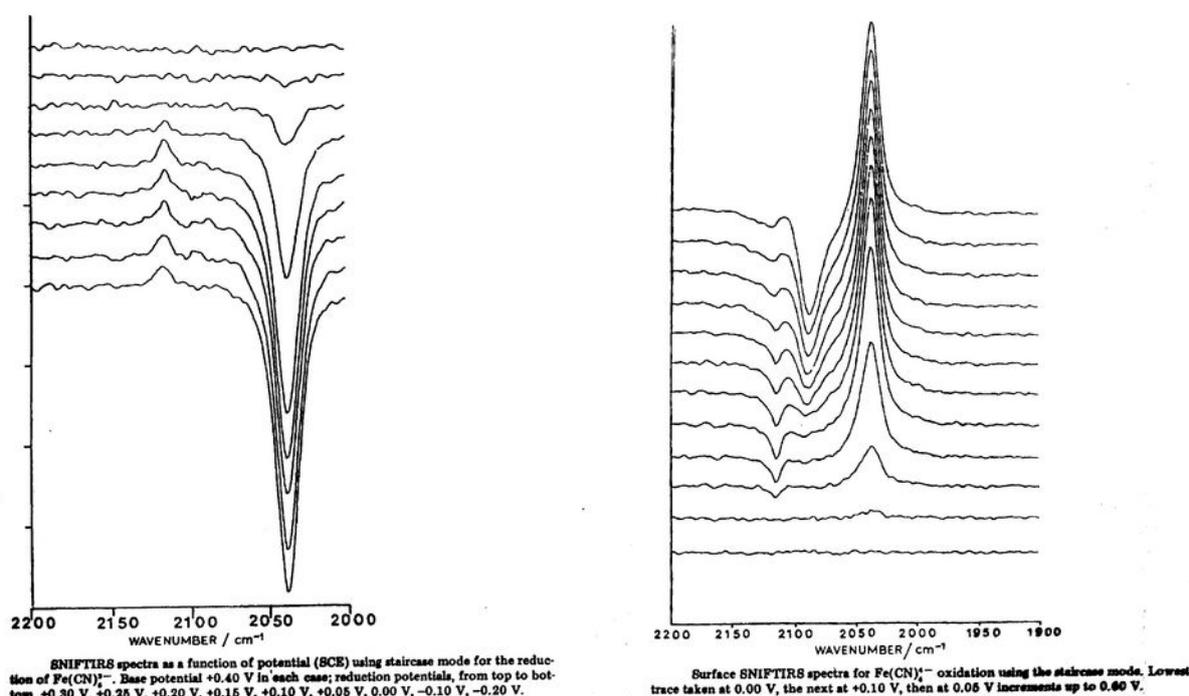


Figura 22

4.2. Polimerización del tiofeno:

1. **Monómero:** el espectro SNIFTIRS solo muestra un modo activo. De aquí deducimos que la molécula deba estar adsorbida a través de los orbitales “d” del S.
2. **Polímero oxidado y neutro:** el disolvente es ACN, que según la cantidad de agua se distingue tres comportamientos:
 - Anhidro: crece con dificultad dando la forma oxidada.
 - 0.01 M: crece rápidamente.
 - 0.2 M: da una película fina dorada en la forma neutra.

El disolvente influye al pasar de la forma oxidada a la neutra apareciendo a 900 cm^{-1} . Las bandas del polímero están desplazadas. La banda a 1250 cm^{-1} es debida al bipolarón. El contraíón es el BF_4^- que aparece a 1040 cm^{-1} . Ver figura 23.

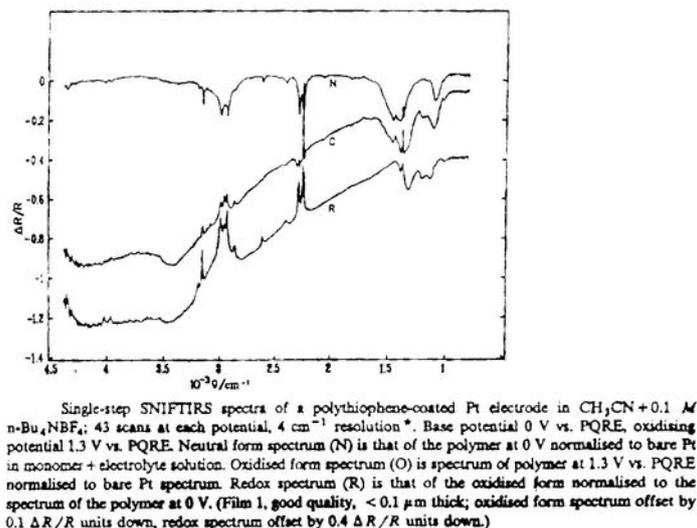
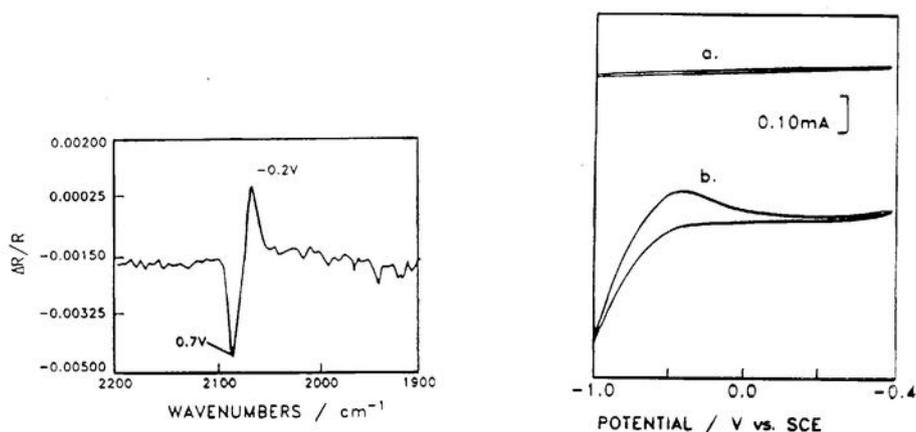


Figura 23

4.3. Adsorción y electroxidación de CO:

1. **Efecto del disolvente:** los resultados se recogen en la figura 24. Varía la posición de las bandas. Esto se le atribuye al efecto Stark, $\partial\mu/\partial V = 20\text{ cm}^{-1}/\text{V}$, que influye a la distancia de 0.3 nm (Pt-C=O) esto indica que el disolvente no influiría. La *N*-metilformamida se desvía de este valor de $\partial\mu/\partial V$, esto se debe a que el efecto Stark influye mas en moléculas de disolvente pequeñas. Cuando las moléculas son voluminosas la polaridad de este influye mas que ϵ en el efecto Stark. Si el recubrimiento de CO es grande el resto de las moléculas no podrán aproximarse tan cerca, excepto moléculas muy pequeñas y polares. (*N*-metilformamida). Sin embargo aún no está explicado el comportamiento del H_2O y MeOH .



1. SNIFTIRS spectra of linearly bonded CO in the presence of $0.10\text{ M LiClO}_4 + \text{acetonitrile}$.

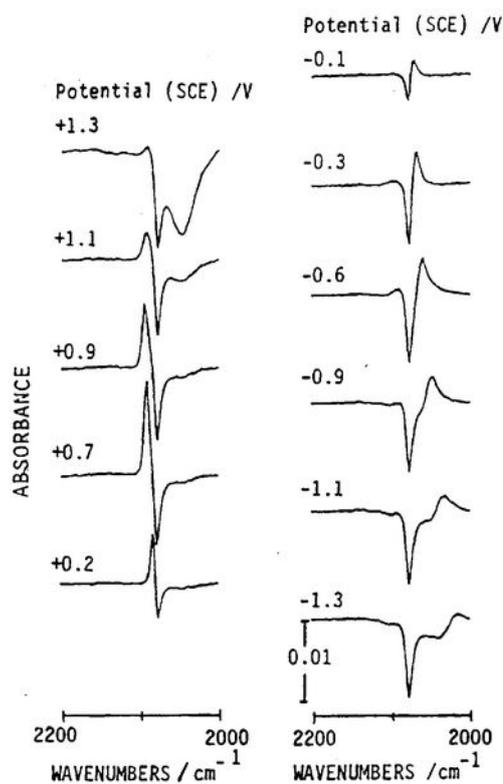
2. Cyclic voltammogram showing the hydrogen evolution reaction for methanol solvent with 0.10 M LiClO_4 (a) in the presence and (b) in the absence of adsorbed CO.

Figura 24

2. **Caso del MeOH absoluto:** cuando se satura una disolución de CO, este inhibe la reacción del MeOH. Cuando hay trazas de humedad, esta se adsorbe dando una capa de óxido, que impide la adsorción de este. A potenciales elevados la señal del CO_{ads} se complica con sobretonos del MeOH. (-1.1 V a +1.3 V). Este rango es mayor dada la ausencia de agua. La dependencia de las bandas con el potencial tiene 3 zonas:

- Entre -0.7 V y +0.9 V es de 21 cm⁻¹/V.
- Mayores de +0.9 V decrece llegando a ser negativo. (Oxidación).
- Menores que -0.7 V decrece a 100 cm⁻¹/V. (Desorción).

Para el agua es diferente. Ver figura 25.

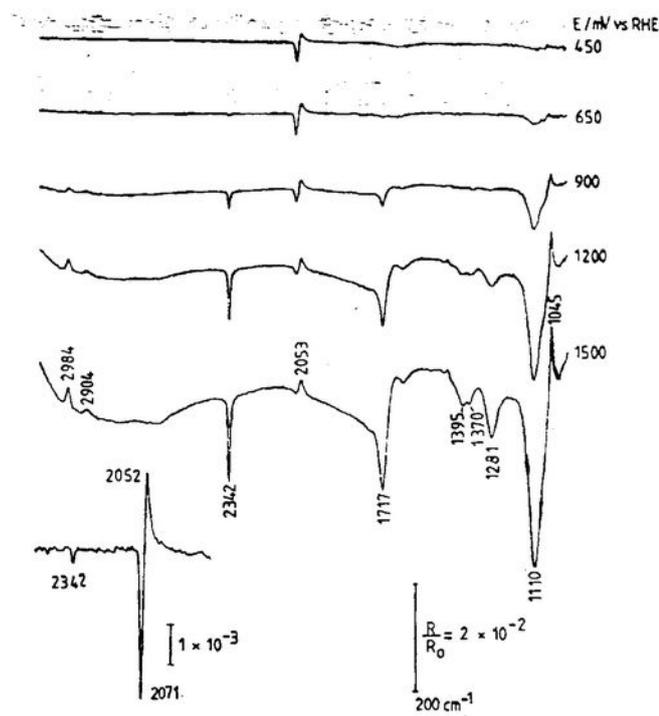


SNIFTIRS spectra from a platinum electrode in CO saturated 0.1 M NaClO₄ absolute methanol solution at the given potentials. Reference spectrum at $E = 0.0$ V (SCE), the adsorption potential. Spectra from 64 interferograms, 60 s at each potential. Resolution = 4 cm⁻¹.

Figura 25

4.4. Oxidación del etanol:

Se lleva a cabo en medio ácido y los espectro se toman entre 0.05 y 1.5 V. Uno de los intermediatos son el acetaldehído. Este esta hidratado en un 85% complicando el espectro. El CO es un intermediato también (a bajo potencial). Los productos que se asignan son el acético y el CO₂. Si la [EtOH] es alta se detecta el acetaldehído. También se detecta AcOEt. El etanol va desapareciendo. Figura 26.

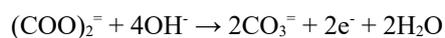
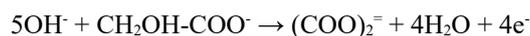


Potential step SNIFTIRS spectra from a polished polycrystalline Pt electrode, immersed in 0.1 M C₂H₅OH + 0.1 M HClO₄ electrolyte. All spectra (90 scans each, 8 cm⁻¹ resolution) were normalized to the base spectrum collected at 50 mV vs. RHE. Inset: part of the curve at 650 mV in expanded scale.

Figura 26

4.5. Oxidación del Etilenglicol:

1. **Medio ácido:** se toma entre -0.6 V como referencia y 0.5 V donde el desprendimiento de gas es problemático. Se detecta CO₂, ácido glicólico, ácido fórmico y otro. Esto depende de la [Etilenglicol]. Cuando se bascula entre dos potenciales se detecta Co_{ads}.
2. **Medio básico:** el potencial base es de -0.85 V. Además de las bandas de OH⁻ se observa glicolatos, oxalatos, carbonatos y CO₂ si [EG] es alta. Hay dos zonas de oxidación:
 - Entre -0.6 y 0.3 V.
 - Desde 0.4 en adelante.
 - A partir de esta la [OH⁻] baja pues se consume:



Además la cantidad de carga negativa que soporta la capa fina hace que el OH⁻ se desorba. Si la [EG] es muy alta la [OH⁻] baja tanto que:



El esquema se puede ver en la figura 27. El envenenamiento de sitios activos parece ser causa del CO.

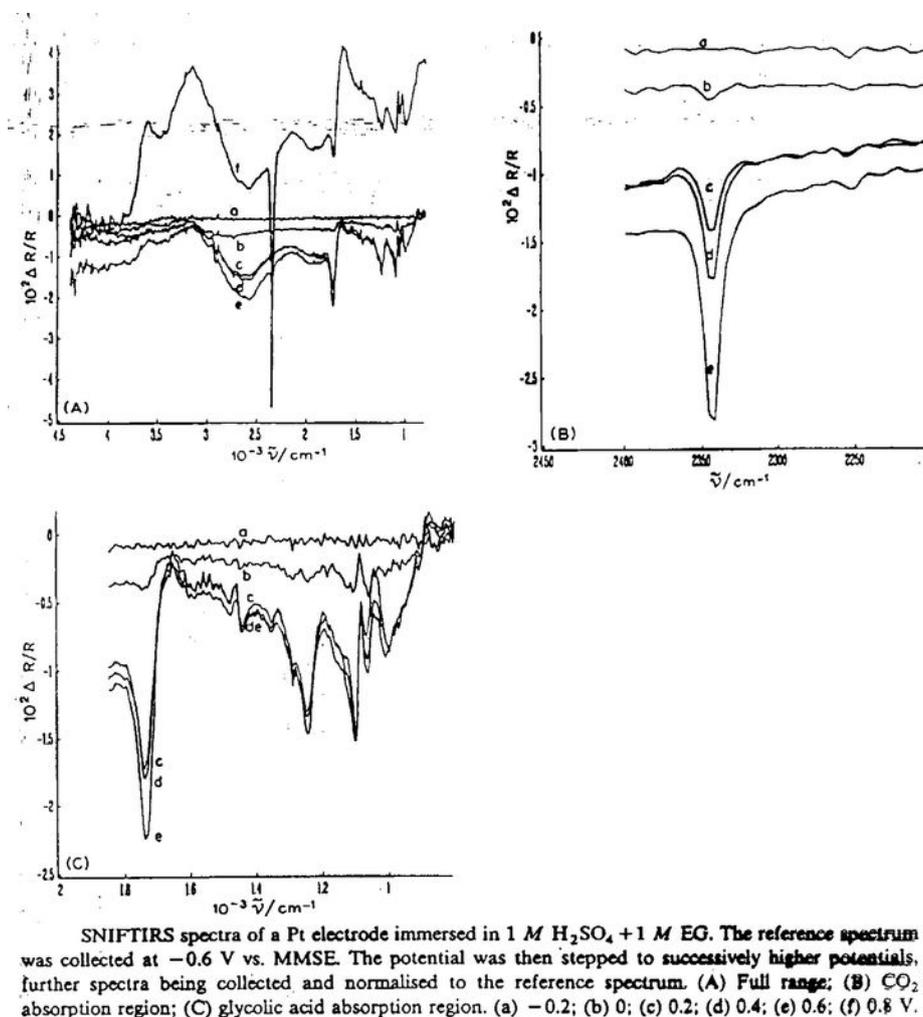


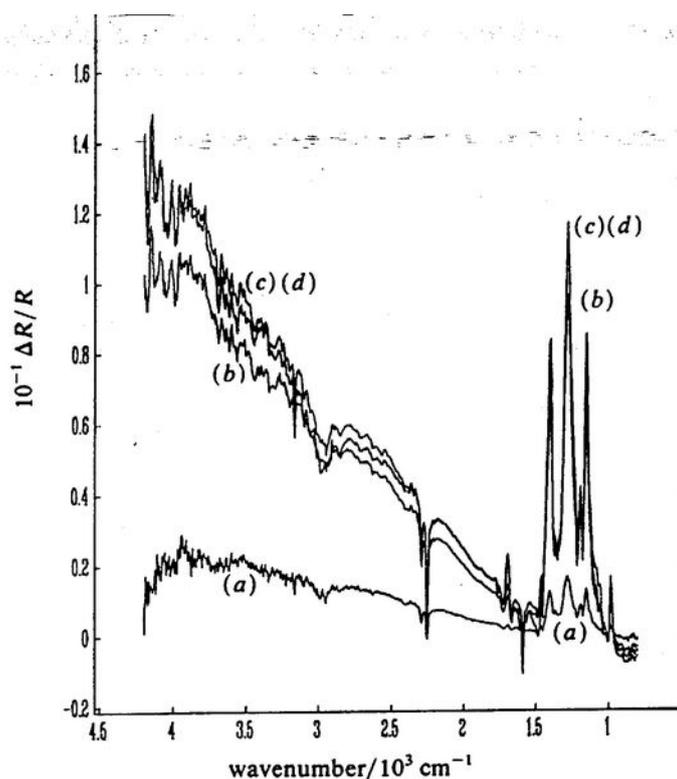
Figura 27

4.6. Polimerización del benzo[c]tiofeno:

Las películas se obtienen a partir de 1.1 V, por debajo de 0.9 V son inefectivas. El potencial de oxidación está en torno a 0.35 V y 0.85 V. Hay dos tipos de polímeros:

- Tipo I: estables en TEAT
- Tipo II: oxidado.

En los del tipo I, se les hizo el espectro desde 0 V hasta potenciales negativos. Se ven pérdidas de ACN. Las bandas se van a potenciales positivos, se generan dímeros y bipolarones, dando variaciones en las bandas en la región de 4000 cm⁻¹. Esto se debe a un cambio de la forma quinónica a benzénica. Hay dos tipos de portadores de carga que se corresponden con las dos ondas de oxidación del voltamograma. Existen además bandas del monómero. Ver figura 28.



SNIFTIRS spectra of a poly(benzo[*c*]thiophene)-coated Pt electrode immersed in N_2 -saturated $CH_3CN/0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAT. The reference spectrum was collected at 0 V after which the potential was stepped down to successively lower values, and further spectra taken. (a) -0.1 V. (b) -0.4 V, (c) -0.6 V and (d) -1.0 V. Full spectral range.

Figura 28

4.7. Oxidación del metanol:

La disolución fue 1 M en MeOH y 1 M en Na_2SO_4 . El potencial de referencia es de 0.2 V, este se lleva a 1.0 V, después se baja a 0.8 V y finalmente a -0.3 V. Entre 0.2 y -0.3 V tenemos 3 picos:

- Perdida de CO(l) a 2049 cm^{-1} .
- Perdida de CO(p) a 1850 cm^{-1} .
- Ganancia de CO(t) a 1830 cm^{-1} .

Hay tres zonas:

- Entre 0.8 y 0.7 V la oxidación del MeOH.
- Entre 0.7 y 0.2 V la zona de difusión.
- Entre 0.2 y -0.3 V formación de HCO_3^- y CO_3^{2-} .

El pH en la interfase es ácido según las reacciones:



Se ve en el espectro la pérdida de SO_4^{2-} . Figura 29.

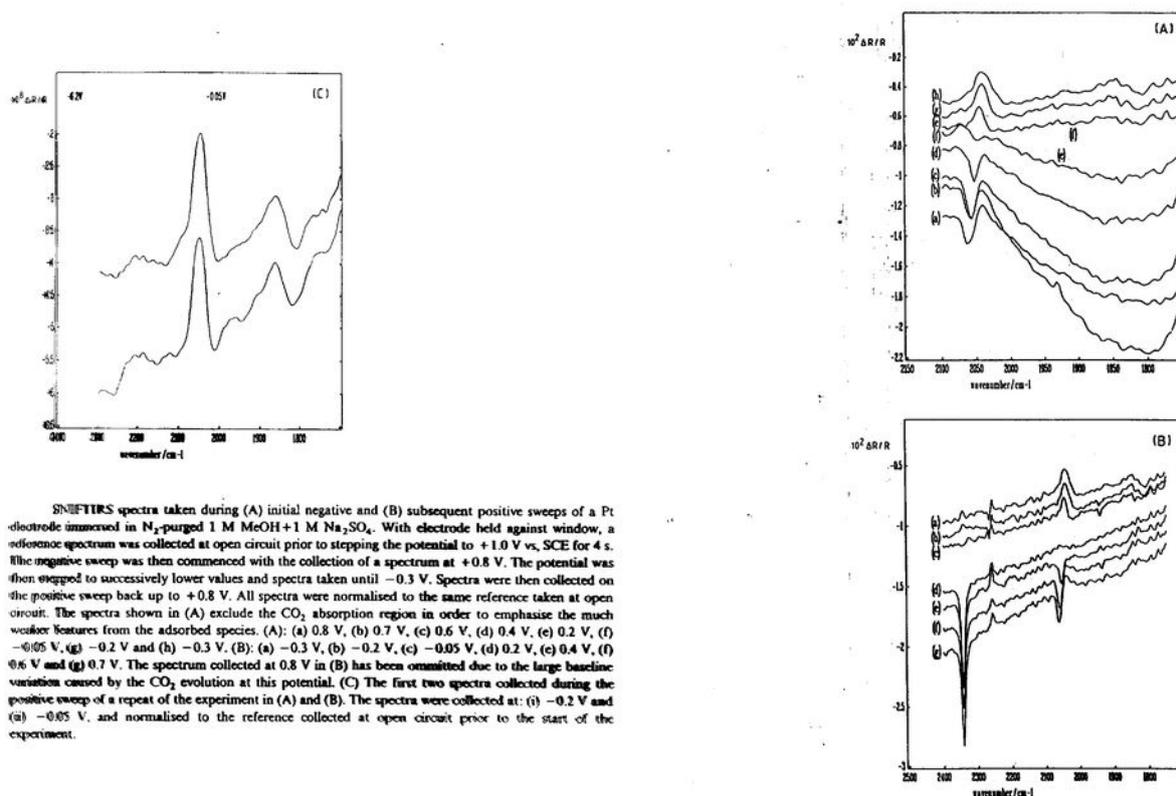
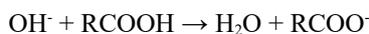
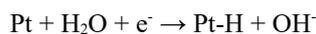


Figura 29

4.8. Reducción del CO_2 :

1. **Sobre Pt:** se hace en ACN y con 0.1 M de TBAF y a potenciales menores de 0.8 V. En un principio se creyó encontrar oxalato y bioxalatos. Ver figura 30a. En realidad lo que ocurre es que no se puede eliminar todas las trazas de agua:



Así lo que mas se detecta es CO y CO_3^- . Según la cantidad de agua hay tres tipos de carbonatos:

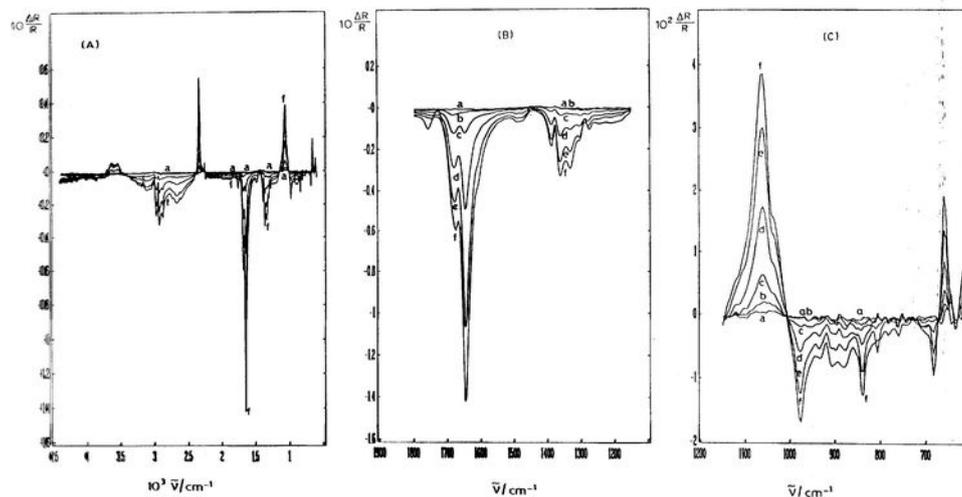
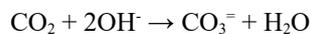
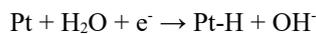
- Carbonatos acuoso: 1387 y 1362 cm^{-1} .
- Carbonato con puentes de hidrógeno: 1645, 1332, 976, ... cm^{-1} .
- Carbonato anhidro: 1682, 1303 y 1274 cm^{-1} .

Esto se atribuye a los cambios de simetría. La simetría viene fijada por los cationes TBA^+ y las moléculas de agua. Los esquemas de reacción son:

— (sin H_2O):



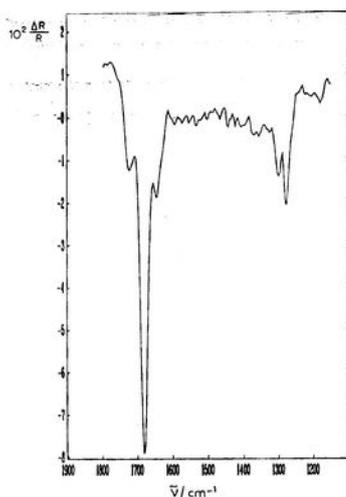
– (con H₂O):



Reflectance spectra collected off a Pt electrode immersed in CO₂-saturated CH₃CN + 0.1 M tetrabutylammonium tetrafluoroborate (TBAF). The reference spectrum was taken at the base potential of -0.8 V vs. SCE. The potential was then stepped down to successively lower values and further spectra collected. (A) Full spectra range, (a) -1.0 V, (b) -1.2 V, (c) -1.4 V, (d) -1.6 V, (e) -1.8 V and (f) -1.9 V. (B) 1800 – 1150 cm⁻¹ region, (a) -1.0 V, (b) -1.2 V, (c) -1.4 V, (d) -1.6 V, (e) -1.8 V and (f) -1.9 V. (C) 1150 – 600 cm⁻¹ region, (a) -1.0 V, (b) -1.2 V, (c) -1.4 V, (d) -1.6 V, (e) -1.8 V and (f) -1.9 V. The features below 650 cm⁻¹ were irreproducible, probably as a result of the low throughput in this spectral region.

Figura 30a

2. **Sobre Au y C(Glassy):** sobre Au se encuentra CO₃²⁻ y HCOO⁻. El CO es un intermedio sobre -1.6 V. A potenciales muy negativos el ACN se reduce y reacciona con otras moléculas de disolvente. En electrodos de C(Glassy) se lleva a -2.3 V sin la destrucción de disolvente y se detecta CO a -2.2 V además del CO₃²⁻. Ver figura 30b y c.



Reflectance spectrum of a glassy carbon electrode immersed in CO₂-saturated 0.1 M TBAF + CH₃CN. The spectrum was collected at -1.9 V and normalised to the reference collected at -0.8 V. The acetonitrile was freshly-distilled over CaH₂ and removed from the still under N₂. All transfers were carried out using Schlenk-line techniques, with all glassware, canulars etc. being purged with dry N₂ for 15 min prior to use. The recrystallised TBAF was further dried in-vacuo prior to use.

Figura 30b

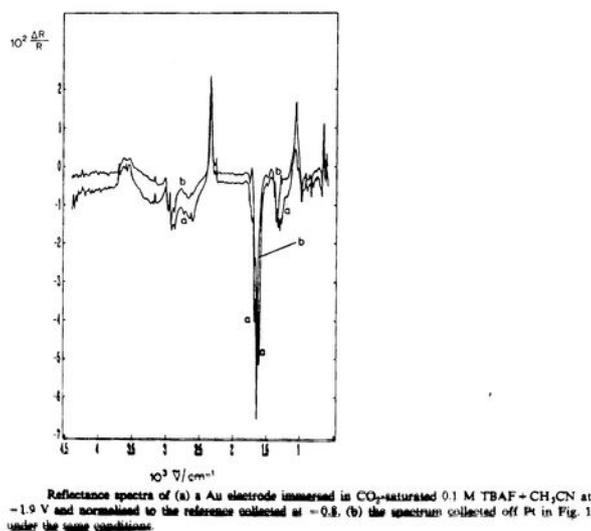


Figura 30c

4.9. Adsorción de sulfato sobre Pt(111) alineado:

El potencial base esta a -0.23 V que se aumenta hasta el de muestra. En una [H₂SO₄]=0.05 M el adsorbato preferente es el bisulfato por debajo del "onset" del oxido de Pt. En base al recubrimiento y teoría de OM se propone la unión del bisulfato por 3 puntos. La dependencia $\partial\mu/\partial V$ se explica por retrodonación de e⁻. La aparición de un solo pico para el Pt(111) contrasta con los dos del policristalino. Esto implica que el modo que no aparece no tiene una fuerte dependencia con el potencial y es cancelada. Así el efecto de la orientación de los cristales de la superficie con respecto a la disolución el doble:

- La constante de fuerza asociada con cada modo puede ser cambiada dada las interacciones con la superficie.
- La simetría del complejo es necesariamente cambiada.

Dada la distancia interatómica del Pt(111) (0.277 nm) el bisulfato parcialmente hidratado se acomodan muy bien. Esto hace que se desplace el potencial de formación de óxido, dado el bloqueo efectivo del los sitios activos (111). A partir de 0.9 V se desorbe el bisulfato. Ver figura 31. Los hombros se debe a influencias de las especies en disolución. Esto se comprueba cambiando las especies de la capa fina por ClO₄⁻.

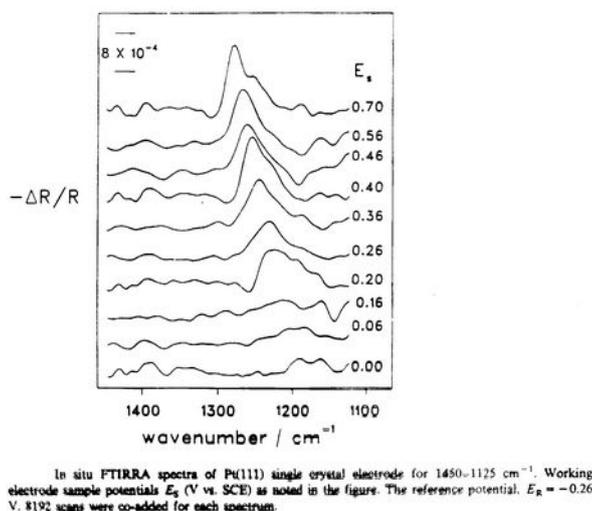


Figura 31

4.10. Oxidación del *n*-propanol y *iso*-propanol:

Se lleva a cabo en sulfúrico acuoso.

1. ***N*-propanol:** el espectro se toma al potencial de referencia de -0.25 V y varía de 0 a 1.2 V. Entre 0 y 0.4 V el pico de CO desaparece y aparece el de CO₂. También se desbloquea y se oxida el propanol apareciendo una banda del C=O a 1726 cm⁻¹. Se debe al ácido propiónico, que es un intermedio. El agua de la doble capa aparece a 1645 cm⁻¹. Ver figura 32a.

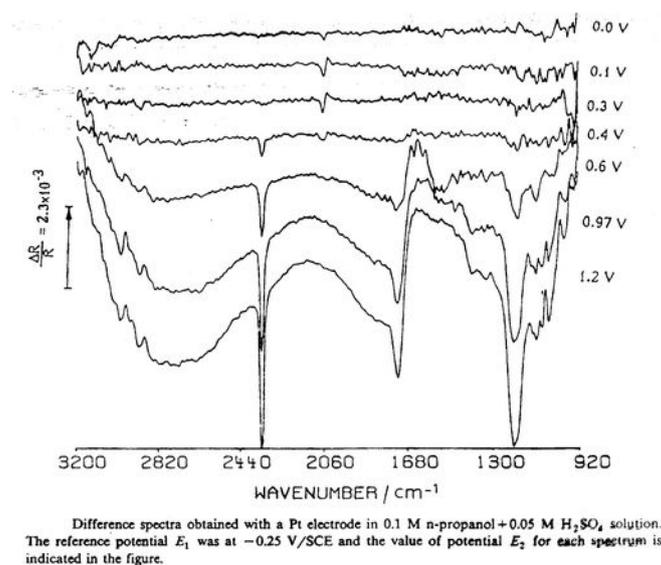


Figura 32a

2. ***iso*-Propanol:** se toman a los mismos potenciales. Sobre 0.1 V empieza a aparecer una señal negativa a 1675 cm⁻¹, del carbonilo de la acetona. Las bandas positivas a lo largo del espectro indica la pérdida de alcohol. Sobre 0.5 V aparece el CO₂. Sobre 0.7 V aparece una banda a 1645 cm⁻¹ debida a la desaparición de agua. Aquí la deshidrogenación es con dos pasos, primero acetona y luego a CO₂. Ver figura 32b.

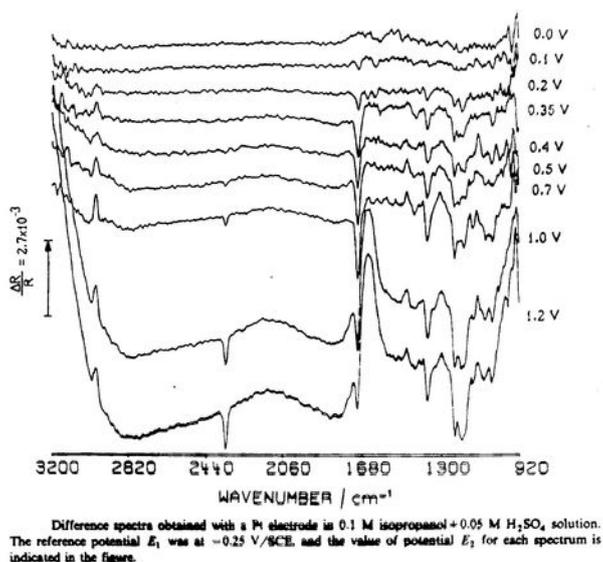


Figura 32b

4.11. Adsorción de bisulfato sobre Pt policristalino:

1. **Efecto del entorno:** los cambios en la intensidad de las bandas se deben a reacciones faradáicas:

- Adsorción-desorción de hidrógeno.
- Formación de óxido.

También se ha estudiado el ClO_4^- para ver el efecto del entorno. Aquí la banda del Cl-O no depende del potencial entre 0.1 y 1.4 mV. Haciendo espectros con luz *s* y *p* polarizada vemos que los cambios de intensidad son debidos a cambios en el entorno. Estos son por migración de iones, dado el exceso de H^+ producidos en las reacciones faradáicas. Cuando los espectros se toman en la ausencia de electrolito soporte vemos que la migración de iones afecta a la concentración en la capa fina y a la capa adsorbida. El potencial solo afecta a las especies adsorbidas. La ausencia de bandas en el espectro de luz *s* polarizada no debe ser un criterio para descartar, sino para confirmar. Las especies en la disolución interfieren en el espectro de luz *p* polarizada. El pH influye también pues afecta a la proporción de iones sulfato y bisulfato. Para minimizar los efectos del entorno hay que intentar mantener la [seno de la disolución] \approx [capa fina] \approx cte. Ver figura 33a.

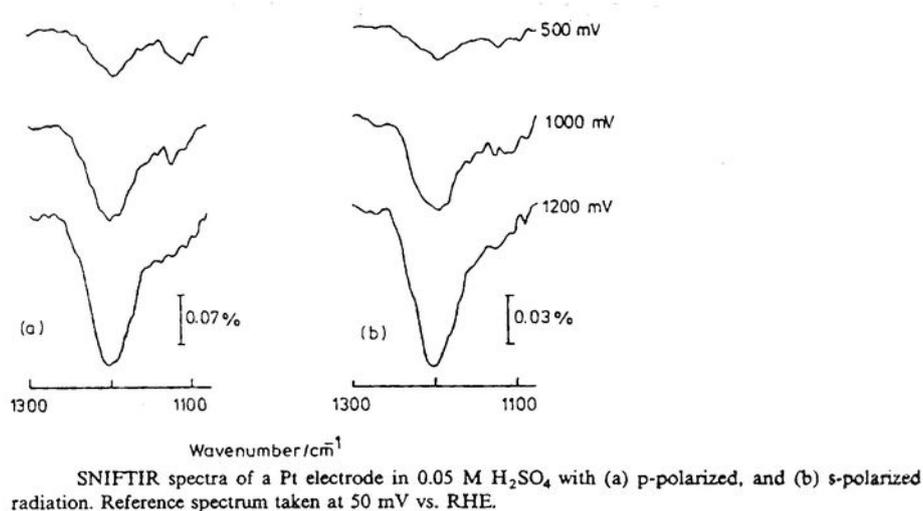


Figura 33a

2. **Estudio en electrolito fluorado básico:** el electrolito es 0.5 M en HF y 0.5 M en KF. El rango de estudio del sulfato/bisulfato fue de 0.05 a 1.5 V. El ión sulfato tiene simetría T_d con dos bandas activas en IR cuando esta en disolución. Si se une por tres o por uno de los oxígenos, la simetría es C_{3v} y una de las bandas se desdobra en dos; si se une por dos oxígenos la simetría es C_{2v} y ahora se desdobra en tres. Se observan ambos. El bisulfato tiene simetría C_{3v} y tiene una banda doblemente degenerada. Cuando se une por tres oxígenos sigue conservando dicha simetría, pero cuando se une por dos oxígenos la simetría es C_s y dicha banda se desdobra. Aquí $\partial\mu/\partial V$ es 76 cm^{-1} menor que en ausencia de electrolito, debido a la composición de la capa de adsorbato. El electrolito compensa los cambios de pH y el efecto de migración de los iones producido por el cambio de potencial, evitando la superposición de bandas. A $\text{pH} \geq 3.1$ la especie dominante es el sulfato dicoordinado. El recubrimiento alcanza un máximo a 0.6-0.65 V en concordancia con los obtenido por métodos radiotrazadores. En la región de óxido de Pt se forma $(\text{Pt-SO}_4)_n$. Ver figura 33b.

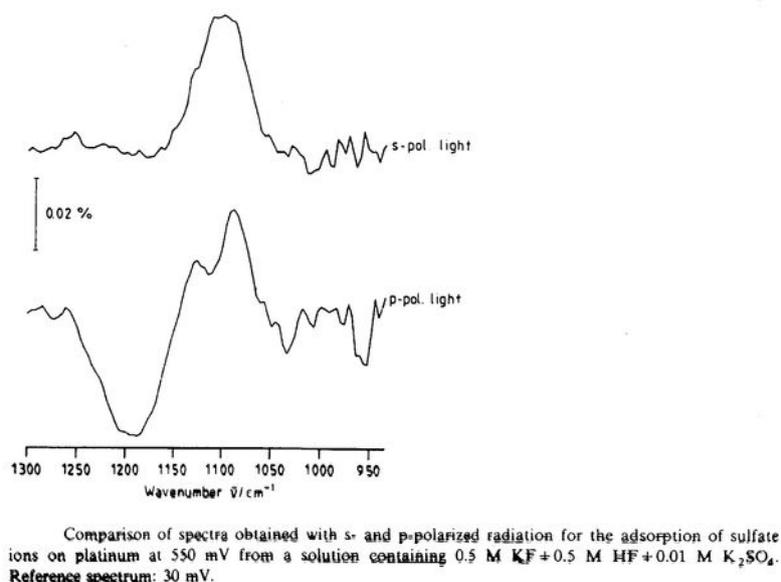


Figura 33b

4.12. Adsorción de óxido de Fe sobre Fe:

Los espectros se obtienen a partir de muestras 0.1, 1 y 5 M en NaOH que muestran la formación de $Fe(OH)_2$ aunque son productos diferentes. El $Fe(OH)_2$ es formado sobre -1.0 V a partir de la oxidación del metal, y es oxidado entre -0.8 y -0.6 V. Este no es totalmente reducido al metal y la capa aumenta conforme hacemos mas ciclos de potencial. Capas gruesas de óxido no son totalmente oxidadas a potenciales tan positivos como 0.4 V. En NaOH 1 M, el α - $FeOOH$ es identificado como el mayor producto de oxidación. (bandas a 890 y 800 cm^{-1}). Existen dos bandas no asignadas a 640 y 1120 cm^{-1} que se puede identificar con una fase intermedia entre δ y δ' $FeOOH$ cristalino. La cantidad de α - $FeOOH$ crece con el número de ciclos. En NaOH 5 M, no se forma α - $FeOOH$ y solo aparecen las bandas de 640 y 1120 cm^{-1} . En 0.1 M solo aparece una banda a 800-600 cm^{-1} lo cual indica otro producto de oxidación diferente. Ver figura 34.

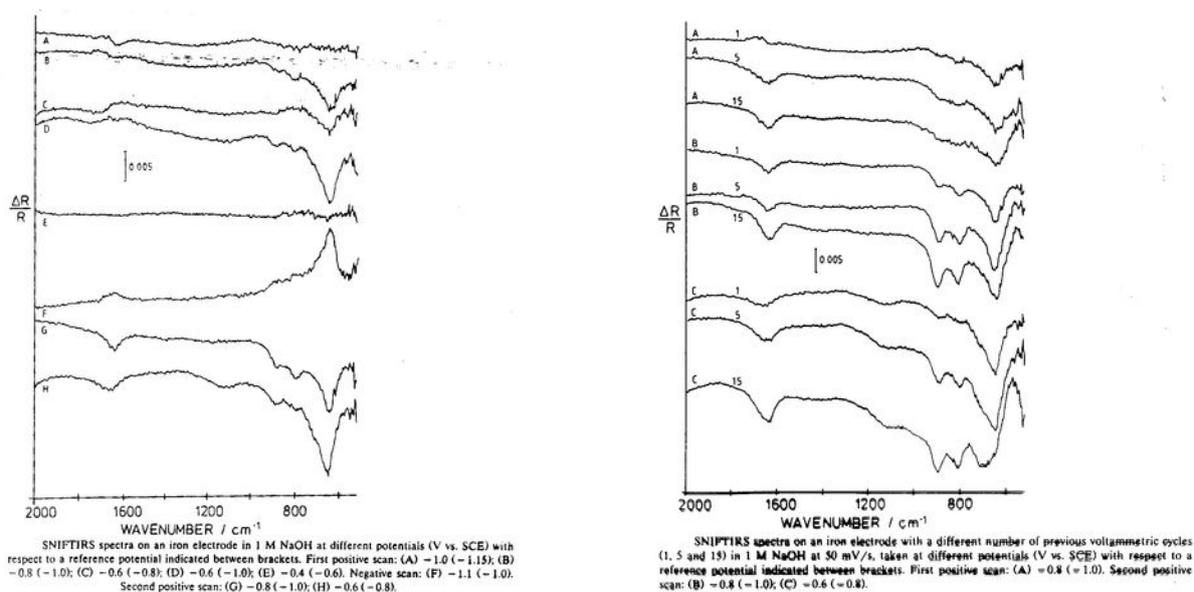
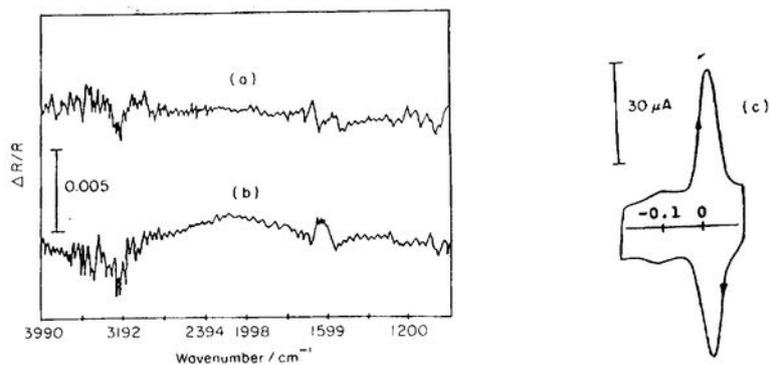


Figura 34

4.13. Adsorción de sulfatos de antraquinonas:

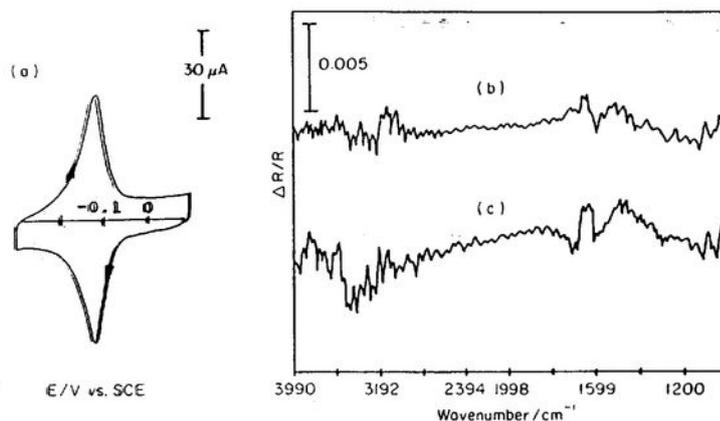
1. **1,5-AQDS:** se hace en H_2SO_4 0.05 M y al potencial de referencia de 0.1 V al de muestra de -0.2 V. Cuando la [1,5-AQDS] es baja no aparecen señales pues está adsorbida paralela a la superficie. Cuando la es alta si aparecen pues al ser el recubrimiento mayor algunas se colocan perpendicular a la superficie. Ver figura 35a.



Spectrum a, SNIFTIR spectrum from a polished basal plane pyrolytic graphite electrode in 0.05 M H_2SO_4 . The electrode potential was stepped from 0.1 V to -0.2 V to obtain the spectrum shown. Spectrum b, SNIFTIR spectrum of the same electrode after it had been exposed to a 10^{-6} M solution of 1,5-AQDS for 2-3 min and then transferred to the thin layer IR cell to record the spectrum. Curve c, cyclic voltammogram recorded in 10^{-6} M 1,5-AQDS + 0.05 M H_2SO_4 just before the electrode was washed and transferred to the thin layer IR cell to record spectrum b. Curve d, cyclic voltammogram recorded in the thin layer IR cell with the electrode used to obtain spectrum b. Other experimental conditions as in Fig. 1.

Figura 35a

2. **2,6-AQDS:** aquí se observa el mismo comportamiento. Hay una diferencia en cuanto a la intensidad del C=O que es menos intensa dada la variedad de interacciones de la 2,6-AQDS y 2,6-AHQDS adsorbida. Cuando se reduce a -0.3 V el espectro es mas débil pues solo aparecen estas últimas. Ver figura 35b.



Cyclic voltammetry and SNIFTIR spectra of the form of 2,6-AQDS initially adsorbed on graphite. Curve a, cyclic voltammogram of an electrode on which 2,6-AQDS had been adsorbed from a 10^{-5} M solution for 60 s before the electrode was washed and transferred to 0.05 M H_2SO_4 to record the voltammogram at a scan rate of 20 mV s^{-1} . Spectrum b, repeat of the SNIFTIR spectrum from Fig. 2, spectrum a for a polished graphite electrode. Spectrum c, SNIFTIR spectrum of the electrode used to record voltammogram a. The potential was stepped from 0.1 to -0.3 V to record the spectrum.

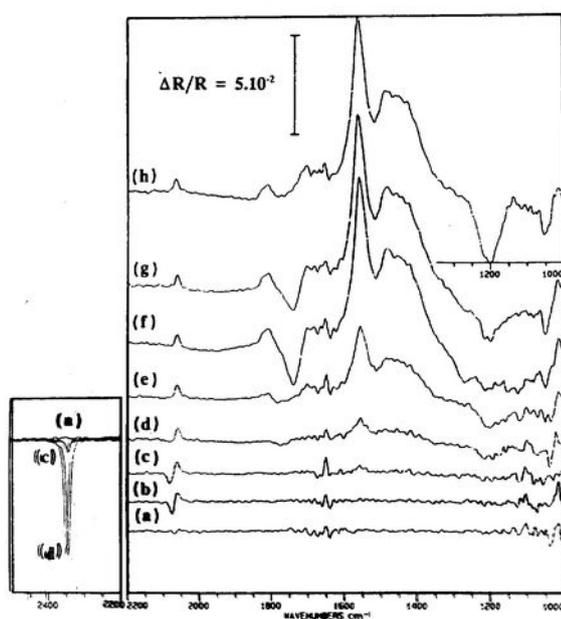
Figura 35b

4.14. Adsorción de ácido escuárico:

Se obtuvo con luz *p* polarizada. Las muestras eran $3 \cdot 10^{-5}$ M y $8 \cdot 10^{-2}$ M respectivamente, y 0.5 M en H_2SO_4 en ambos casos. El potencial de referencia es de 0.05 V y el de muestra 0.45 V. Aparece CO adsorbido linealmente, puente y triple. Cuando se hace en circuito abierto y la [c] es de 0.08 M usando luz *s* y *p* polarizada, aparece $C_4O_4^-$ y la tensión de OH fuera del plano. Cuando se hace la oxidación subiendo el potencial a 1.3 V a razón de 1 mV/s aparece CO_2 a partir de 0.85 V, desapareciendo las del CO y del ácido escuárico. a partir de 1.03 V aparece el CBT, pero a partir de 1.1 V disminuye pues se transforma en CO_2 . Las bandas por encima de estas se deben al sulfato y bisulfato. Las bandas integradas del CO_2 presentan 3 zonas:

- Oxidación del CO a CO_2 .
- Formación de CBT y CO_2 .
- Oxidación total a CO_2 .

Hay evolución de CO_2 y por tanto pérdida de este en la capa fina. Ver figura 36.



Set of SNIFTIR spectra of a polycrystalline Pt electrode in contact with a 0.08 M SQA solution in 0.5 M H_2SO_4 , corresponding to a single potential sweep from 0.04 to 1.60 V at 1 mV s^{-1} . Reference spectrum taken in the interval 0.05–0.10 V. See text for details.

Figura 36

5 Diseño experimental y pruebas

5.1. Diseño de la célula electroquímica para reflexión externa.

El diseño de la célula es particularmente complicado debido al hecho de que el disolvente absorbe la radiación infrarroja. En disolución acuosa debe trabajarse con espesores de disoluciones de unos pocos micrones lo que obliga a la utilización de electrodos planos muy pulidos. Bewick ha examinado en detalle el problema de la absorción de la radiación infrarroja en la interfase electrodo/disolución acuosa. Se realizaron dos tipos de estimaciones para longitudes de onda próximas a las bandas de vibración de tensión del enlace O-H. Primero, por aplicación directa de la ley de Beer. Y, en segundo lugar, por una rigurosa aplicación de las ecuaciones de Fresnel. Afortunadamente, parece que la absorción de la radiación infrarroja es mucho menor para la disolución y mayor para la monocapa adsorbida que lo que predice, en primera aproximación, la ley de Beer.

El material usado para la ventana está sujeto a ciertos criterios. Primero, el intervalo de longitudes de onda en el que la transmisión es satisfactoria, es importante. También es de importancia el material en contacto con la disolución (particularmente para disoluciones electrolíticas ácidas o alcalinas). Sin embargo, otros parámetros tales como el índice de refracción, dureza, coeficiente de expansión térmica, forma standard en que se presenta el material e incluso el precio también influyen en la elección. Prácticamente, para disoluciones acuosas, la elección está restringida a unos pocos materiales que incluyen silicio, fluoruro cálcico, sulfuro de zinc y seleniuro de zinc. Las principales propiedades de los materiales se encuentran en la tabla. Varios ejemplos de transmisión se dan en la figura 37.

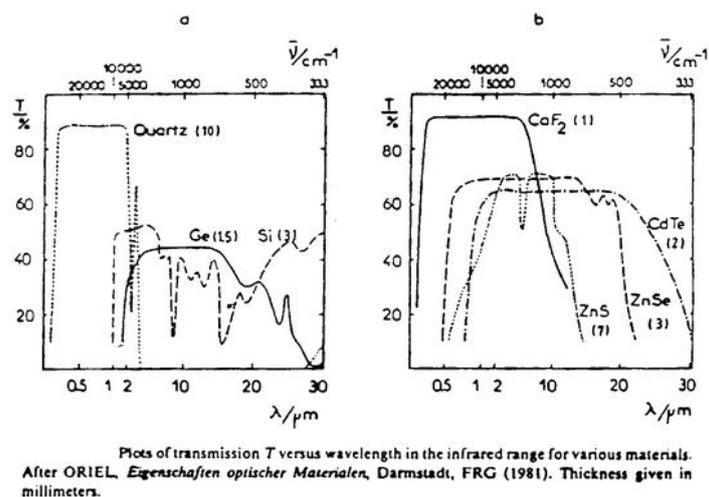


Figura 37

La solubilidad es realmente un punto crítico debido a dos factores. En primer lugar, un tiempo grande de contacto de la ventana con la disolución puede disolver parte. En segundo lugar, los iones metálicos formados por la disolución pueden depositarse en la superficie electrodica modificándose sus propiedades de adsorción.

La célula de tres electrodos pueden construirse en vidrio Pirex o con materiales sintéticos como Kel-F. En la célula Pirex inicial propuesta por Bewick, la ventana fue de silicio pegada directamente al vidrio. Tal disposición es conveniente excepto por el hecho de que el silicio es opaco a la luz visible, lo que complica algo el procedimiento de alineación. Por ello es conveniente, cuando sea posible, reemplazar el silicio por sílice o fluoruro cálcico o cualquier material transparente. La cuestión se complica al utilizar materiales con altos índices de refracción pues se producen pérdidas por reflexión. En el caso del fluoruro de calcio el ángulo de incidencia debe ser de 65° (Figura 38).

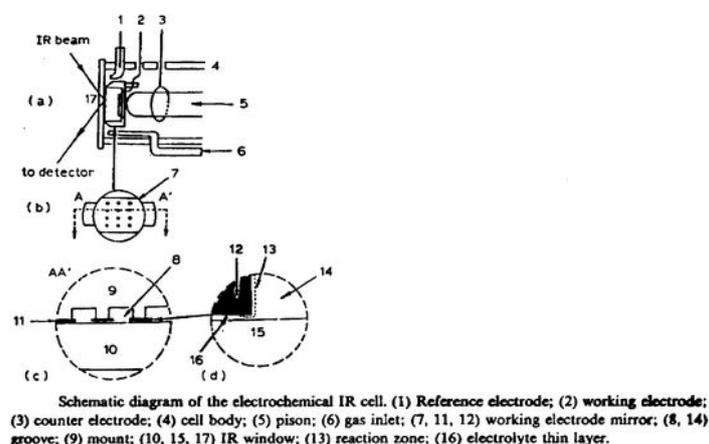


Figura 38

El electrodo de trabajo consiste en pequeños discos metálicos pulidos de 5-10 mm de diámetro. Estos se pulen con alúminas de diferentes grosores, en sentido decreciente en tamaño. Así se comienza con la de 0,3 μm y se termina con la de 0,01 μm . El paralelismo entre la ventana y la superficie electródica debe controlarse rigurosamente. Existen ya varias disposiciones de células y electrodos. En este trabajo se va a utilizar un dispositivo vertical. Nuestra ventana es de fluoruro cálcico y va cogida a presión con una arandela de Teflon al vidrio. El electrodo de trabajo va pegado con epoxi conductor a un O-ring de Viton el cual está pegado al vástago de vidrio que cae por su peso sobre la ventana. Dado que esto no es suficiente para obtener espesores de disolución adecuados, se aprieta este vástago contra la ventana con una goma elástica. El contacto con el electrodo de platino se establece también con epoxi conductor. El electrodo auxiliar es un hilo de platino y el de referencia es de plata-cloruro de plata. La disolución estará purgada con nitrógeno.

5.2. Diseño de la Bancada Óptica

El diseño de la bancada óptica se hizo con vistas a obtener un ángulo de incidencia de 60° sobre la ventana de fluoruro cálcico. Un aspecto que condicionó el diseño fue el hecho de aprovechar los espejos parabólicos que venían con el equipo. Para ello se ha de mantener invariable la distancia focal de dichos espejos. Dado que el dispositivo de fábrica, viene configurado para un ángulo de incidencia de 60° , pero sobre el plano horizontal, lo que debemos hacer es configurarlo en vertical. El esquema de la bancada óptica configurado en horizontal consta de los siguientes elementos:

- Un espejo plano que desvía el haz 90° .
- Un espejo parabólico que desvía el haz 60° .
- La célula de reflectancia en horizontal.
- Un espejo parabólico que desvía el haz 60° .

Para configurar la bancada en vertical, además de poner la célula de reflectancia en vertical, se han de modificar los espejos parabólicos. La modificación de estos afecta a la colocación y orientación. Respecto a la orientación de los espejos ha de ser de forma que el haz se desvíe 90° en el plano horizontal, y se eleve con respecto a este 30° de forma que el ángulo de incidencia en la ventana sea 60° . Para conseguir esto se montan los espejos en una cuña de 30° , y sobre esta, girados 45° . Estas cuñas son de aluminio y están anodizadas en negro. Para alinear y hacer el ajuste fino lo que se hace es aprovechar el láser subsidiario como guía. El montaje se explica en la figura 39:

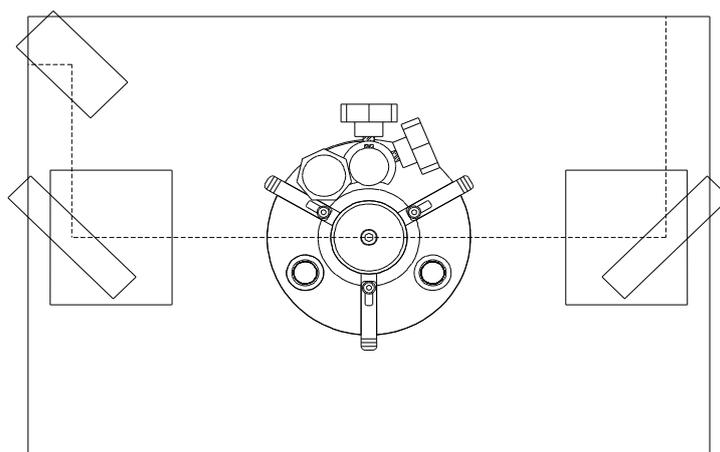


Figura 39

Para situar la celda en posición vertical se ha construido un soporte que consiste en una base circular que va fijada a la bancada, de la cual parten tres ejes rectificadas que sirven de guía a la plataforma móvil donde va ubicada la célula. Esta se desliza suavemente pues está provista de cojinetes de desplazamiento lineal, permitiendo que la plataforma en su recorrido de desplazamiento vertical mantenga un buen paralelismo con la base. Esta ha sido diseñada para permitir un ajuste fino en la altura, mediante un tornillo, previa fijación

aproximada de esta. El material empleado en la construcción ha sido Nylon 60 de color negro para evitar radiaciones dispersas. El material de los ejes es acero y por tanto se recubrieron con fundas. El dispositivo se ilustra en la figura 40:

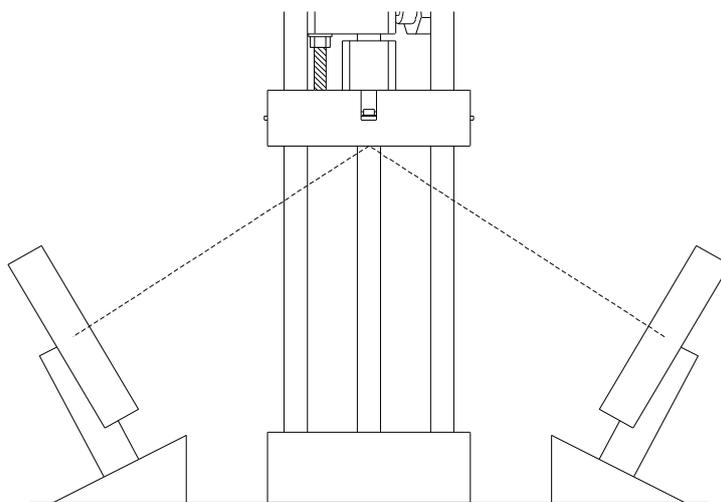


Figura 40

Otro tema importante es la purga de aire seco y exento de CO_2 que se ha de llevar a cabo en la bancada. Este se puede realizar de varias formas, pero el factor económico es limitante. Por ello el sistema aceptado hoy es el aire filtrado. Este consiste en un compresor de aire conectado a un sistema de filtro de agua y CO_2 . El flujo óptimo de funcionamiento es de entre 15-20 litros por minuto. Las concentraciones típicas del gas de purga conseguido por estos dispositivos es del orden de 1,8 ppm de agua y 0,3 ppm de CO_2 . Siendo estas alcanzadas en unos 5-10 minutos.

5.3. Resultados experimentales de la prueba con par ferro/ferri

En esta prueba se realizó el espectro a un potencial de referencia de -0.2 V. El electrolito soporte fue $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.1 M. En la adsorción del ferricianuro, al aumentar el potencial, se oxida a ferricianuro y finalmente se detecta $\text{Fe}(\text{CN})_3$ como especie adsorbida. Figura 41. Los valores obtenidos están en consonancia con los referidos en la bibliografía.

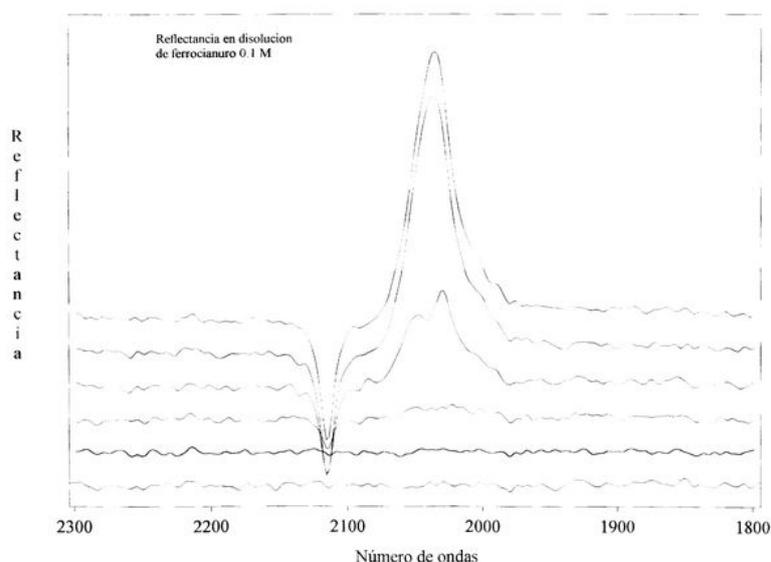


Figura 41

Referencias

1. Electrooxidación del metanol sobre un electrodo de Pt. Evidencia del CO adsorbido por EMIRS. J.E.C. 121 (1981) 343-347.
2. Espectroelectroquímica IR del sistema ferro/ferri. J.E.C. 160 (1984) 369-376.
3. Estudio "in situ" por IR de la polimerización del tiofeno. J.E.C. 242 (1988) 47-62.
4. Comportamiento del CO adsorbido sobre Pt en disolvente no acuoso. J.E.C. 256 (1988) 387-395.
5. Efecto del tipo de disolvente en el espectro IR del CO adsorbido sobre el Pt. J.E.C. 256 (1988) 397-403.
6. Oxidación electroquímica del etanol en Pt. J.E.C. 257 (1988) 319-324.
7. Estudio de la adsorción de bisulfato y sulfato en Pt por FTIRS "in situ".(Parte 1). J.E.C. 258 (1989) 163-171.
8. Oxidación del etilenglicol en Pt, en medio básico-ácido. Estudio "in situ" por FTIRS. J.E.C. 260 (1989) 347-359.
9. Estudio de los primeros estados de adsorción del etanol sobre Pt en medio ácido por FTIRS "in situ". J.E.C. 262 (1989) 251-261.
10. Investigación "in situ" por MIRFTIRS del proceso de crecimiento de películas y orientación de cadenas poliméricas durante la electropolimerización de fenoles ester-sustituídos sobre Fe en presencia y ausencia de HMDA. J.E.C. 265 (1989) 247-259.
11. Espectroscopía en tiempo real FTIRS como prueba en los mecanismos de la electrooxidación del etanol sobre Pt (111). J.E.C. 266 (1989) 317-336.
12. Reducción catódica del CO₂ en CH₃CN. Estudio FTIRS. J.E.C. 267 (1989) 207-220.
13. Caminos de la electrooxidación de alcoholes simples sobre Pt en medio no acuoso y acuoso concentrado por estudios FTIRS en tiempo real. J.E.C. 272 (1989) 161-168.
14. Estudio "in situ" FTIRS del bisulfato-sulfato adsorbido en Pt (parte 2). Solución de Na₂SO₄ débilmente ácida-básica. J.E.C. 272 (1989) 185-194.
15. Dependencia del espectro FTIRS con el potencial en el caso del CO adsorbido sobre Pt en metanol. J.E.C. 274 (1989) 263-270.
16. Estudio combinado "in situ" por elipsometría y por SNIFTIRS de las películas de *poli*(benzo[*c*]tiofeno). F.D.C.S. 1989 (88) 327- 275.
17. Investigación "in situ" por MIRFTIRS del crecimiento del polifenileno durante la electrooxidación del bifenilo en Cl₂CH₂. J.E.C. 277 (1990) 327-336.
18. Nuevas películas conductoras por oxidación electroquímica del 1-naftol. Estudio "in situ" del mecanismo por MIRFTIRS. J.E.C. 278 (1990) 415-423.
19. Estudio de la electrooxidación del metanol sobre Pt en Na₂SO₄ 1 M por FTIRS "in situ". J.E.C. 279 (1990) 257-272.
20. Estudio FTIRS "in situ" de la adsorción del ión bisulfato de geometría aceptada sobre Pt. J.E.C. 280 (1990) 391-401.
21. Estudio "in situ" por MIRFTIRS de la adsorción y oxidación del metanol sobre Pt en disolución de H₂SO₄. J.E.C. 282 (1990) 287-294.
22. Estudio FTIRRAS "in situ" de la oxidación de la glucosa sobre Pt en medio ácido. J.E.C. 284 (1990) 335-349.
23. Caracterización del CO adsorbido sobre Rh(100) por FTIRS "in situ". J.E.C. 285 (1990) 263-272.
24. Reducción del CO₂ sobre Pt, Au, y C(Glassy) en CH₃CN. J.E.C. 288 (1990) 197-215.
25. Espectroscopía IR del CO adsorbido sobre Pt en un ancho rango de potencial. Delineación de los cambios de los sitios activos y desplazamiento no lineal de las bandas con el potencial. J.E.C. 288 (1990) 285-292.
26. Estudio de la adsorción del C sobre Pt(111) ordenado usando FTIRS. J.E.C. 289 (1990) 245-262.
27. Estudio "in situ" por FTIRS de la adsorción y oxidación del *n*-propanol y *iso*-propanol sobre Pt en medio sulfúrico acuoso. J.E.C. 289 (1990) 177-187.
28. Análisis vibracional del equilibrio interfacial del fosfato. J.E.C. 190 (1990) 181-189.
29. Efecto del entorno en la FTIRS. Interpretación de los datos de la adsorción de especies iónicas. J.E.C. 295 (1990) 215-224.
30. Una investigación del mecanismo de electropolimerización del 2,6-dimetilfenol en un electrodo de oro con la técnica de LPSIRS in situ. Acta Physico-Chimica Sinica (1990, Vol. 6) Issue (04): 470-473.
31. Estudio "in situ" FTIRRAS del efecto del Sn sobre la electrooxidación del CO sobre Pt policristalino. J.E.C. 297 (1991) 185-195.
32. Influencia del tamaño del catión en el proceso de compensación de carga en electrodos recubiertos de 1-naftol. J.E.C. 316 (1991) 143-154.
33. Sobre la adsorción del sulfato sobre Pt policristalino. Estudio FTIRS con electrolito fluorado básico. J.E.C. 308 (1991) 277-293.
34. Identificación de metanol en Pt. Investigación "in situ" por FTIRS. J.E.C. 311 (1991) 291-298.
35. Estudio "in situ" por SNIFTIRS de la película de óxido anódico sobre Fe en soluciones alcalinas. J.E.C. 318 (1991) 207-221.
36. Espectros IRRAS del CN⁻ adsorbido sobre Pt en presencia de NaClO₄. J.E.C. 317 (1991) 257-262.

37. Influencia del tamaño del catión en el espectro de IR del CO adsorbido sobre Pt. J.E.C. 318 (1991) 335-347.
38. Estudio FTIRS del SO_4^- adsorbido en Pt aplicando la teoría de grupos a la asignación de bandas. J.E.C. 322 (1992) 289-300.
39. Voltametría y SNIFTIRS de dos disulfonatos de antraquinona sobre electrodos de grafito. J.E.C. 331 (1992) 945-957.
40. SPAFTIRS "in situ" de la adsorción de O_2 y oxidación del CO sobre Pt en disoluciones alcalinas. J.E.C. 323 (1992) 319-328.
41. Estudio "in situ" de la adsorción de compuesto orgánicos sobre Pt. J.E.C. 330 (1992) 541-581.
42. Adsorción iónica en la interfase sólido-disolución usando tres métodos "in situ". J.E.C. 349 (1992) 355-400.
43. Investigación espectroscópica de alcoholes primarios de 3 C sobre Pt en medio ácido. Parte 1: *n*-propanol. J.E.C. 350 (1993) 97-116.
44. Espectroscopía IR como prueba de la adsorción del bisulfato sobre Pt bajo condiciones electroquímicas acuosa: eliminación de la interferencia del entorno por medio del uso de una célula con flujo en la capa fina. J.E.C. 351 (1993) 329-335.
45. Estudio FTIRS del comportamiento del ácido escuárico sobre electrodo de Pt policristalino en H_2SO_4 0.5 M. J.E.C. 352 (1993) 345- 352.
46. DEMS y FTIRS "in situ" de alcoholes primarios de 3 C sobre Pt en medio ácido. Parte 2: alcohol alílico. J.E.C. 353 (1993) 81-100.
47. Estabilización de especies de carboxilato en superficie de Pd(111). Adsorption Science and Technology 29(6) (June 2011) 603-612.

Biografía

José Barranquero Infantes es Licenciado en Ciencias Químicas en la especialidad Fundamental por la Universidad de Sevilla. Trabajó como Investigador dos años en el Departamento de Química-Física de la Universidad de Sevilla, en la técnica espectroscópica SNIFTIRS. Es funcionario de carrera en el Cuerpo de Profesores Técnicos de Formación Profesional de la Junta de Andalucía. Además es compositor musical y ha publicado dos álbumes de música clásica y dos de música electrónica. Actualmente ejerce como profesor en Sistemas y Aplicaciones Informáticas en el IES Celia Viñas de Almería y compagina su actividad docente con la composición musical.

