

Analysis of the products resulting from the electrocatalytic oxidation of ethylene on Ru / Pt electrodes

José Colina, Marisela Choy M. y Hugo Martínez*

Laboratorio de Electroquímica. *Lab. Polímeros, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101-Venezuela. E-mail:marisela@ula.ve

Abstract

Electrolyses of solutions of phosphoric acid 0,5 M saturated with ethylene was carried out by means of the application of potentials programmed to underpotentially deposited monolayer of Ru on a Pt electrodes (upd). The covered (θ) of Ru (upd) at Pt was 0,5. Chromatographic analysis of the electrolytic solutions show as majority product the CO₂ (58,15%), and other products like CH₃CH₂OH (13,84%), CH₃COOH (19,41%), CH₃OH (4,63%), in smaller proportion HCHO, CH₃COCH₃, HCOOH and non identified appearances. A program of three steps was used as electrochemical method and the results show that the applied potentials and the covered of the adátomos of Ru were decisive for the selectivity of the products obtained to temperature of 22°C and ambient pressure.

Key words: Ethylene, underpotential deposition (upd), electrocatalyst, ruthenium, platinum.

Análisis de los productos de la oxidación electrocatalítica del etileno sobre electrodos de Ru /Pt

Resumen

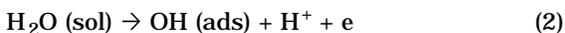
Las electrólisis de soluciones de ácido fosfórico 0,5 M saturadas con etileno fueron realizadas mediante la aplicación de potenciales programados a electrodos de Pt modificados por depósitos a subpotencial (dsp) de adátomos de Ru. El recubrimiento (θ) de Ru (dsp) sobre Pt utilizado fue de 0,5. Los análisis de las soluciones electrolíticas por cromatografía de gases muestran como producto mayoritario el CO₂ (58,15%), y otros productos como CH₃CH₂OH (13,84%), CH₃COOH (19,41%), CH₃OH (4,63%), en menor proporción HCHO, CH₃COCH₃, HCOOH y trazas no identificadas. Un programa de tres pasos se utiliza como método electroquímico y los resultados muestran que los potenciales aplicados y el recubrimiento de los adátomos de Ru son determinantes para la selectividad de los productos obtenidos a temperatura de 22°C y presión ambiente.

Palabras clave: Etileno, depósitos a subpotencial (dsp), electrocatalizadores, rutenio, platino.

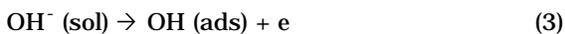
Introducción

El etileno es un hidrocarburo de gran importancia en la industria petroquímica, como punto de partida en la preparación de compuestos de interés estratégico en el campo industrial. Actualmente se desarrollan tecnologías alternas en la conversión de este hidrocarburo en el cam-

po de la electroquímica, sin embargo la mayoría de los estudios de la electrooxidación del etileno se han realizado bajo condiciones de altas temperaturas y presión. La oxidación anódica del etileno sobre platino a 80° C presenta una conversión completa a CO₂ cuyo mecanismo ha sido propuesto por Bockris y colaboradores [1], según el siguiente esquema



o también



Otros metales nobles como Ir [2], Rh [3] también dan lugar a la conversión completa y en el caso de Au [4] y Pd [5] se obtienen acetaldehído, acetona y propionaldehído. Se han reportado estudios utilizando aleaciones con diferentes relaciones de los metales, en todos los casos bajo condiciones drásticas como en soluciones fuertemente ácidas y a altas temperaturas. Algunos de los productos reportados en la electrooxidación del etileno se resumen en la Tabla 1.

Las investigaciones sobre la electrooxidación del etileno se han efectuado principalmente sobre metales nobles, así como sobre algunos tipos de aleaciones. Recientemente, se ha demostrado la posibilidad de aumentar la actividad catalítica en la oxidación de moléculas orgánicas sobre metales nobles al modificar su superficie mediante depósitos a subpotencial (dsp) de metales diferentes al sustrato (adátomos). Los depósitos metálicos se efectúan a potenciales más positivos que el potencial de Nernst [13, 14, 15].

En un estudio preliminar, hemos reportado el efecto de la modificación de la superficie de un electrodo de platino mediante adátomos de rutenio en la oxidación electrocatalítica del etileno, presentando por primera vez la actividad de estos sistemas en la oxidación del etileno sobre electrocatalizadores preparados por depósitos a subpotencial a bajas temperaturas T 22°C y a presión ambiente [16].

En este trabajo se estudian los productos resultantes de la oxidación electrocatalítica del etileno sobre electrodos de Pt modificados por adátomos de rutenio, utilizando cromatografía de gases. Se realizaron electrólisis a potencial constante y con programas de potencial determinando la distribución de los productos formados en el proceso electrocatalítico.

Parte Experimental

Los estudios de voltametría cíclica se efectuaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, un electrodo de trabajo de platino (área real: 0,2 cm²), un contraelectrodo de placa de platino y como referencia un electrodo de Ag/AgCl. La celda para las electrólisis consistió en una celda de dos compartimientos separados por una membrana intercambiadora iónica (Nafión 114), usando como electrodo de trabajo una placa de platino (área: 2,0 cm²) y como contraelectrodo

Tabla 1
Productos reportados en la electrooxidación del etileno

Metal	Medio electrolítico	Productos de reacción	Referencia
Pt-Ir-Rh	H ₂ SO ₄ , NaOH 1 M, 80°C	CO ₂	[1, 2, 3]
Au-Pd	H ₂ SO ₄ , NaOH 1 M, 80°C	Acetaldehído, acetona, propionaldehído	[4]
Pd	H ₂ SO ₄ 1 N, 80°C	CO ₂ , acetaldehído, ácido acético, butano	[5]
Au	H ₂ SO ₄ 1 M, 80°C	Acetaldehído, formaldehído ácido acético	[6]
Au	H ₂ SO ₄ 0,5 M y HClO ₄ 0,1 M, 25°C	CO ₂ , acetaldehído, ácido acético	[7]
Au	H ₂ SO ₄ 1,5 M, 80°C	propionaldehído, acetona, acetaldehído y CO ₂	[8]
Pd/YZr	290-360°C, 1 atm.	CO ₂	[9]
Pt/CeO ₂	450-510°C	CO ₂	[10]
Pt/NaZrSiPO	430°C	CO ₂	[11]
Au	NaClO ₄ 0,25 M, 22°C	Película oligomérica	[12]

una placa de carbón vítreo y el mismo electrodo de referencia indicado anteriormente.

La técnica de voltametría cíclica se utilizó antes y después de la electrólisis para obtener información acerca del proceso de oxidación mediante la evolución del voltagrama, utilizando un potencióstato /galvanostato EG& PAR Modelo 273.

Previo a los experimentos, las soluciones se burbujan con argón ultrapuro (calidad U, Aga Gas). El etileno fue de calidad ultrapura (Matheson C.A.). Las soluciones de rutenio se prepararon con $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a. Aldrich). Todos los experimentos se realizaron a temperatura de 22°C .

Los análisis de los productos de la oxidación electrocatalítica del etileno se realizaron mediante cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer Autosystem 1020.

Las electrólisis se efectuaron a potencial constante en un caso y en otros casos aplicando un programa de potencial según el siguiente esquema (Figura 1).

Los potenciales, E_1 , E_2 y E_3 se seleccionaron de acuerdo a los valores obtenidos por voltametría cíclica realizados con el sistema: soluciones de H_3PO_4 (0,5 M) saturadas con etileno, sobre electrodos de platino policristalino modificados con adátomos de Ru.

Este programa de pulso permite controlar el potencial de oxidación a un tiempo determinado y está constituido por tres pasos o etapas de potenciales. Los valores de tiempo de aplicación de las etapas se optimizan según los procesos seleccionados.

El potencial E_1 corresponde a un potencial de adsorción seleccionado para una respuesta óptima, el cual se aplica para adsorber el etileno y depositar "in situ" el adátomo de rutenio sobre la superficie del electrodo. El tiempo de adsorción correspondió a 8 s.

La reacción de oxidación se realiza en la etapa E_2 , con $E_2 = 1,20 \text{ V(Ag/AgCl)}$ durante un tiempo de 50 s y por último, un potencial de desorción, $E_3 = 1,40 \text{ V(Ag/AgCl)}$ por un tiempo de 2 s, el cual se aplica para eliminar las especies intermedias que envenenan los sitios activos del electrodo y permite su reactivación, este último potencial debe ser aplicado durante un periodo de tiempo muy corto a fin de evitar reacciones secundarias.

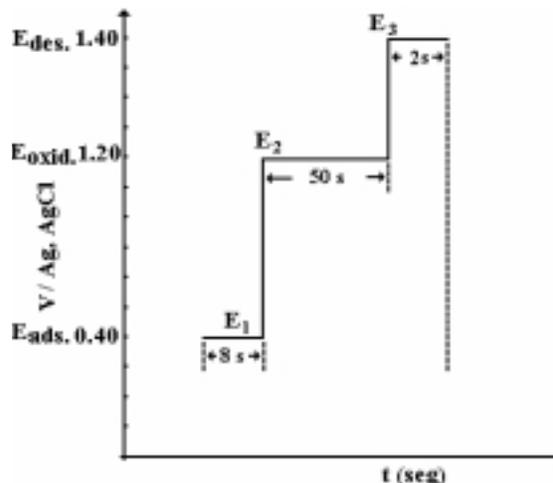


Figura 1. Programa de potencial utilizado en las electrólisis del etileno.

Los análisis de los productos de las electrólisis del etileno se realizaron mediante cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer Autosystem 1020. Se realizó en las dos fases, gaseosa y líquida según las condiciones estudiadas.

Fase gaseosa: en la detección de los hidrocarburos (C_1 – C_3) se utilizó una columna CarboSive G 60/80 50' x 1/8" O.D. 5S, con el siguiente programa de temperatura: 145°C x 0,5 min., 195°C x 5,2 min a $6^\circ\text{C}/\text{min.}$, con un flujo de N_2 de 50 mL/min; el detector empleado fue el de ionización a la llama (FID). El análisis de H_2 se realizó con la misma columna utilizada en el análisis de los hidrocarburos ligeros. En la cuantificación del CO y CO_2 , se utilizó una columna de sílica gel, 80/100 3' x 1/8" O.D. 5S, con un detector para los productos: H_2 , CO, y CO_2 de conductividad térmica, siendo el gas de arrastre N_2 e H_2 , respectivamente. Los muestreos para la detección de los hidrocarburos C_1 – C_3 se efectuaron en tiempos determinados para seguir la cinética del consumo del etileno con el tiempo. La cuantificación de H_2 , CO y CO_2 se determinó al final de la electrólisis.

Fase líquida: La detección de los productos de la electrólisis del etileno en la fase líquida se realizó mediante una preconcentración y extracción a partir de la solución, una vez finalizada la electrólisis. La extracción se realiza con porciones de 5 mL de éter para un volumen total de 40 mL de solución, se evapora el éter hasta un volumen de 5,0 mL.

Se utilizaron dos columnas para la detección y cuantificación de los productos en la fase líquida: a) una columna Carbopack 80/120 6' x 1/8" 5S a 60 con un caudal de N_2 de 50 mL/min. y un detector de ionización a la llama (F.I.D.) para el análisis de los alcoholes (metanol, etanol, 1-propanol, acetona y formaldehído en medio acuoso y en éter); b) los ácidos (ácido fórmico y acético en medio acuoso y en éter) se analizaron con una columna Cromosorb 10% SP 1000 6' x 1/8" en forma isotérmica a 150°C, con una velocidad de flujo de H_2 de 120 mL/min y un detector de conductividad térmica.

Resultados y Discusión

Los voltagramas del electrodo de platino puro en soluciones de H_3PO_4 0,5 M, a una velocidad de barrido de $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$ se muestran en la Figura 2a, se observan los picos correspondientes a la zona de adsorción y desorción de hidrógeno a potenciales menores de $-0,075 \text{ V(Ag/AgCl)}$ y la región correspondiente a los óxidos superficiales aparece a potenciales menos positivos $0,30 \text{ V(Ag/AgCl)}$ con relación al $HClO_4$ y HCl [17]. La variación negativa de potencial muestra la reducción de estos óxidos.

La Figura 2b representa el voltagrama de platino en una solución de H_3PO_4 0,5 M, en presencia de adátomos de Ru^{3+} ($3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$).

El depósito a subpotencial de rutenio evidencia un comportamiento característico de los adátomos, disminuyendo la densidad de carga de la región de adsorción - desorción del hidrógeno, se observa una disminución de carga eléctrica en la zona de óxidos superficiales de platino y un aumento en la carga eléctrica en la zona de reducción de los óxidos superficiales, posiblemente asociada a la reducción de óxidos de Ru.

Esto indica que el dsp de adátomos de Ru produce una fuerte interacción en la superficie del platino y perturba la naturaleza de la superficie del sustrato (Pt).

El efecto de estos adátomos sobre platino en la oxidación del etileno se evidencia en la Figura 3. En ausencia de adátomos no se observa oxidación del etileno (Figura 3a), en cambio la adición de Ru^{3+} (a valores de concentración de rutenio óptima de $3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$) modifica la respuesta

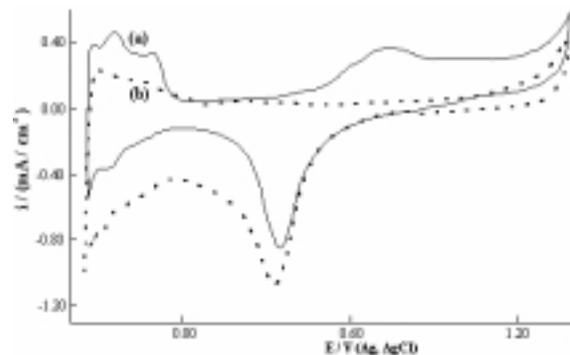


Figura 2. Voltagrama del Pt en soluciones de H_3PO_4 0,5 M a) en ausencia de iones Ru^{3+} b) en presencia de $[Ru^{3+}] = 3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$. $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

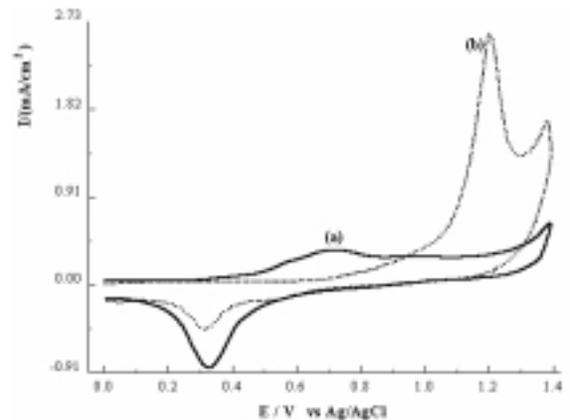


Figura 3. Voltagrama del platino en soluciones de H_3PO_4 0,5 M, a) en presencia de etileno, b) en presencia de etileno y una solución de $[Ru^{3+}] = 3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

del Pt presentando una densidad de corriente máxima para la oxidación de etileno igual a $2,60 \text{ mA/cm}^2$ y a potenciales de $1,20 \text{ V(Ag/AgCl)}$.

Estas condiciones óptimas se seleccionan para los estudios de electrólisis del etileno de acuerdo a los valores que reportamos en un trabajo previo [16].

En la zona de reducción se presenta una menor carga eléctrica comparada a la respuesta con Pt en ausencia de adátomos. La determinación del recubrimiento fraccional de los adátomos (θ) para esta concentración de rutenio corresponde a $\theta_{Ru} = 0,5$; estos valores se obtuvieron mediante la evaluación de la carga asociada a la

supresión de la zona de adsorción – desorción de hidrógeno según la ecuación 5, [14].

$$\theta = \frac{Q_{Pt}^{H^0} - Q_{Pt, Ru}^{H^0}}{Q_{Pt}^{H^0}} \quad (5)$$

donde

$Q_{Pt}^{H^0}$ = Cantidad de carga eléctrica asociada a una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre el electrodo en la solución del electrolito puro.

$Q_{Pt, Ru}^{H^0}$ = Cantidad de carga eléctrica asociada al hidrógeno adsorbido en presencia de los adátomos metálicos.

Se realizaron electrólisis a potencial constante de 0,80 V(Ag/AgCl), sobre el electrodo de platino sin modificar, con un valor de una corriente límite de 0,1 mAcm⁻². Bajo estas condiciones, la densidad de corriente decrece rápidamente y tiende a anularse debido posiblemente a los fenómenos de envenenamiento sobre la superficie del electrodo, y no se detectan productos de la electrólisis. Debido a esto, se procedió a realizar los estudios de electrólisis utilizando programas de pulso de acuerdo a las condiciones óptimas en la Figura. 1. El potencial de adsorción, $E_1 = 0,40$ V(Ag/AgCl) se determinó en base a la mayor respuesta de corriente por voltametría lineal, y posteriormente se estudio el efecto del tiempo de adsorción sobre la corriente por el mismo procedimiento. A diferentes tiempos de adsorción del etileno ($t = 3, 5, 8$ s) la corriente aumenta hasta alcanzar un máximo a 8s y luego se mantiene constante en la solución saturada de etileno (Figura 4).

Se realizaron electrólisis prolongadas en soluciones de ácido fosfórico 0,5 M sobre electrodos de Pt con y sin la presencia de adátomos de Ru. El procedimiento consiste en seleccionar el potencial de oxidación, como parámetro de selectividad de la reacción, cuyo valor óptimo en estas condiciones del experimento fue de 1,20 V(Ag/AgCl) en las soluciones saturadas de etileno, para un tiempo de aplicación del potencial E_2 igual a 50 s. El tiempo total de la electrólisis se realizo en dos horas, por aplicación sucesivo del programa seleccionado. En el caso del electrodo sin modificar, utilizando el programa de pulso, no se detectan productos de las electrólisis, lo cual confirma la activación catalítica del electrodo de platino modificado por dsp de Ru.

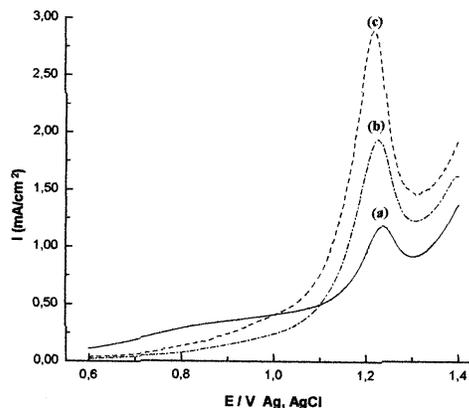


Figura 4. Respuestas $i - E$ para Pt / Ru en soluciones de H_3PO_4 0,5 M saturadas con etileno, a diferentes tiempos de adsorción, $E_1 = 0,40$ V(Ag/AgCl) a) 3s, b) 5s, c) 8s. Concentración de $Ru^{3+} = 3,2 \times 10^{-5}$ M.

En la Figura 5 se muestran los resultados de la conversión de etileno con el tiempo, se obtuvo una mayor relación de conversión del etileno en el caso de electrodos de platino modificado por rutenio y seleccionando un potencial de adsorción de 0,40 V(Ag/AgCl) para un tiempo de adsorción de 8 s.

La conversión de etileno mediante las electrólisis efectuadas a las condiciones señaladas en el programa de potencial (Figura 1) presentan una conversión máxima (432,0 ppm) para el etileno sobre electrodos de Pt modificados con adátomos de Ru, cuando el programa de pulso corresponde a: $E_1 = 0,40$ V, $E_2 = 1,20$ V y $E_3 = 1,40$ V (Ag/AgCl)

En este trabajo se presentan los resultados con las condiciones experimentales optimizadas para una mayor conversión de etileno.

Para determinar la velocidad instantánea, se asume que la dependencia de la concentración del etileno en función del tiempo sigue una ley de tres parámetros [18]:



donde: α es el orden total de reacción, κ la constante de la velocidad y ν representa la velocidad instantánea. La relación de $\ln C(t) = \ln C_0 - \kappa t$ permite determinar una $\kappa \approx 2,63 \times 10^{-3}$ min. Al final de la electrólisis (120 min) se observó un consumo del 50% del etileno inicial.

La Figura 6 representa la relación de la eficiencia faradaica para cada producto detectado, en la cual se evidencia como producto mayoritario el CO_2 para un valor de 58,15%, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (13,84%) CH_3COOH (19,41%) y en menor relación CH_3OH (4,63%), HCHO (0,19%), CH_3COCH_3 (0,19%).

La eficiencia faradaica, ε_F de la reacción de oxidación del etileno se determino en base a los productos, mediante la relación:

$\varepsilon_F = \left(Q_{th} / Q_{exp} \right) \times 100$, (7) donde Q_{th} es la cantidad teórica de electricidad calculada a partir de los productos de reacción detectados y Q_{exp} la cantidad experimental de electricidad medida.

Los resultados de las electrólisis de etileno sobre los electrodos de platino modificados con adátomos de Ru demuestran el requerimiento de estos adátomos y un control del potencial esta-

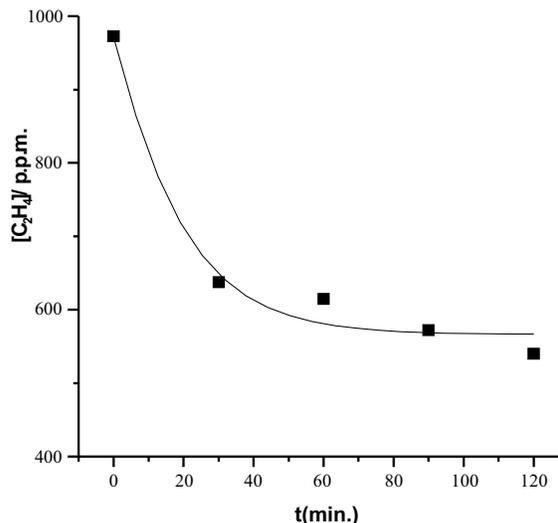


Figura 5. Consumo de etileno durante la electrólisis según el programa de potencial de la Figura 1.

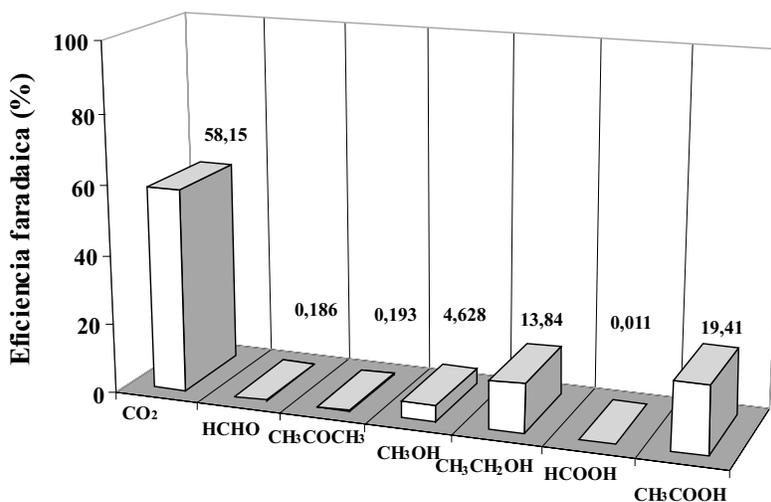


Figura 6. Eficiencia faradaica de los productos resultantes de la electrólisis con pulso programado.

blecido a 1,20 V (Ag/AgCl) para obtener una eficiencia faradaica óptima a temperatura y presión ambiente.

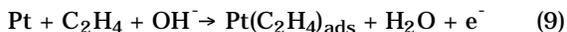
La oxidación del etileno sobre estos electrocatalizadores mediante este programa de pulso implica una adsorción simultánea de los adátomos y el etileno sobre la superficie del electrodo de platino.

A 0,40 V (Ag/AgCl), es decir, al potencial de adsorción, es posible considerar una adsorción de los adátomos metálicos desde las soluciones

de Ru^{3+} y del etileno sobre la superficie del electrodo:



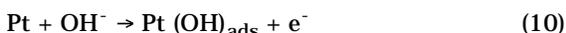
donde x representan el grado de oxidación de la superficie del electrodo. Simultáneamente,



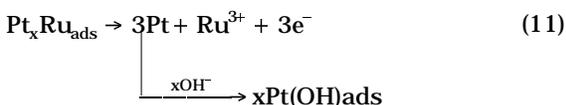
Para potenciales entre $0,40 \leq E_{ox} \leq 1,3$ V(Ag/AgCl), se necesita la presencia de hidróxilos

para la oxidación de los adsorbatos orgánicos, los cuales pueden provenir de diferentes fuentes:

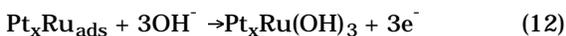
a) desde los que permanecen en sitios libres en la superficie del electrodo, considerando la reacción:



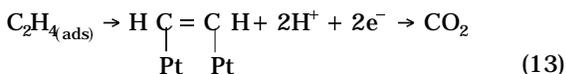
b) la liberación de algunos sitios previamente ocupados por los adátomos, permiten que los hidróxilos se adsorban sobre la superficie del electrodo:



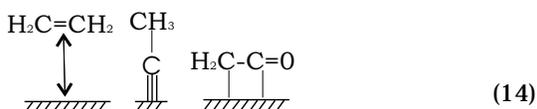
c) se asume que la adsorción de los hidroxilos pueda proceder directamente sobre los adátomos metálicos:



d) Por último, dependiendo de la orientación de la adsorción de la molécula de etileno se obtendría CO_2 como en el caso de Pt sin modificar reportado a altas temperaturas [1].

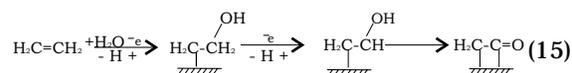


Los otros productos oxigenados se explicarían en base a la interacción del etileno por los enlaces π paralelos a la superficie del electrodo y formación de especies adsorbatos con oxígeno, considerándose las siguientes posibilidades [16]:

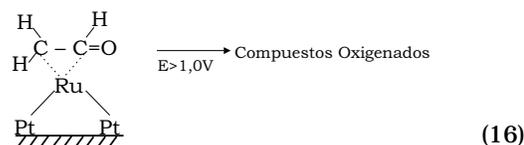


Las interacciones adsorbato – superficie determinan la distribución de los productos de la oxidación, la actividad catalítica del dsp de Ru resulta desde la activación de los sitios libres de platino vía la interacción electrónica entre los adátomos dsp de Ru y el sustrato de Pt (teoría bifuncional e interacción electrónica) [16]. La adsorción del etileno sobre la superficie del electrodo acompañada por reacciones de transferencia electrónica

conduce a adsorbatos fuertemente enlazados produciendo una oxidación total a CO_2 , como se indica en la ecuación (13) y la presencia de Ru permite una débil interacción con la superficie metálica dando lugar a productos de una oxidación parcial como son $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3COOH , CH_3OH , HCHO , CH_3COCH_3 , etc., según el siguiente esquema:



Un ejemplo de la posible estructura de la interacción de etileno con rutenio sería:



Conclusiones

Las electrólisis realizadas mediante programas de potencial sobre Pt modificado por dsp de Ru permiten la conversión del etileno a CO_2 y otros derivados oxigenados, a diferencia del producto único (CO_2) reportado en el caso de electrodos de platino sin modificar [1, 2].

Los electrocatalizadores de Pt modificados por dsp de Ru activan catalíticamente la oxidación del etileno en condiciones de temperatura y presión ambiente. Las condiciones óptimas se presentan para un recubrimiento $\theta_{\text{Ru}} = 0,5$; la acción catalítica se considera como una cooperación de la orientación molecular sobre la superficie modificada con los adátomos.

En base a la teoría bifuncional y la interacción electrónica se explica el fenómeno cooperativo de los adátomos de Ru y la superficie del Pt en su actividad electrocatalítica [19].

Mediante electrólisis de pulso bajo las condiciones experimentales optimizadas en este trabajo se obtiene una alta conversión del etileno cuya distribución de productos pueden ser identificados por la técnica de cromatografía de gases. Estos se reportan con una eficiencia faradaica igual a: CO_2 (58,15%), y otros productos como

CH₃CH₂OH (13,84%), CH₃COOH (19,41%), CH₃OH (4,63%) en menor proporción HCHO, CH₃COCH₃, HCOOH y trazas no identificadas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de este trabajo al CDCHT - ULA, CONICIT, CEP-ULA, Departamento de Química de la Facultad de Ciencias, ULA, Fundacites.

Referencias Bibliográficas

- Dahms H. and O'M Bockris J.: "The relative electrocatalytic activity of noble metals in the oxidation of ethylene". *J. of the Electrochem. Soc.*, 111(6) (1964), 728-736.
- Kuhn A.T., Wroblowa H., O'M Bockris, J.: "Anodic oxidation of ethylene on metal nobles and aleaciones". *Trans. Faraday Soc.*, 63 (1967), 1458.
- Wroblowa H., Piersma B.J., O'M Bockris J.: "Studies of the mechanism of the oxidation of ethylene in acid and alkaline media". *J. Electroanal. Chem.*, 6 (1963) 401-416.
- Cwiklinski C. and Perichon J.: "Oxidation electrochimique de L'ethylene en solution aqueuse a des electrodes D'or". *Electrochim. Acta*, 19 (1974), 297-305.
- Blake A.R., Sunderland J.G. and Kuhn A.T.: "Anodic oxidation parcial of ethylene on Palladium". *J. Chem. Soc. (A)*, (1969), 3015-3018
- Schmidt V.M. and Pastor E.: "Adsorption and oxidation of acetylene and ethylene on gold electrodes". *J. Electroanal. Chem.*, 376 (1994), 65-72.
- Hartley T.N. and Price D.: "Anodic oxidation of hydrocarbons". *J. of Electrochem. Soc.*, 117 (4), (1970), 448-451.
- Pastor E. and Schmidt V.M.: "Electrochemical reactions of ethene on policrystalline Au electrodes in acid solution studied by differential electrochemical mass spectrometry and isotope labelling". *J. Electroanal. Chem*, 383 (1995), 175-180.
- Yiokari S. and Bebelis S.: "In situ controlled electrochemical promotion of catalyst surfaces: Pd-catalysed ethylene oxidation". *J. Applied Electrochem.*, 30 (2000) 1277-1283.
- Petrolekas P.D., Balomenou S., Vayenas C. G.: "Electrochemical promotion of ethylene oxidation on Pt catalyst films deposited on CeO₂". *J. of Electrochem. Soc.*, 145(4) (1998), 1202-1206.
- Petrolekas P.D., Brosda S., Vayenas C.G.: "Electrochemical promotion of catalyst electrodes deposited on Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ during ethylene oxidation". *Journal of Electrochem. Society*, 145(5) (1998), 1469-1477.
- Colina J., Choy M., Martínez H., Márquez J.: "Formación de películas sobre electrodos de oro a partir de la electrooxidación del etileno". *CIENCIA*, 7(1), (1999) 65-71.
- Kokkinidis G.: "Underpotential deposition and electrocatalysis", *J. Electroanal. Chem.*, 201: 1986, 217-236.
- Shibata M. and Motoo S.: "Electrocatalysis by ad-adatoms. Part XI. Enhancement of acetaldehyde oxidation by S_{hole} control and oxygen absorbing ad-adatoms", *J. Electroanal. Chem.*, 187, 1985, 151-159.
- Sudha, V. and Sangaranarayanan, M.V., "Underpotential deposition of metals: Structural and Thermodynamic considerations, *J. Phys. Chem.*, 106, B 2002, 2699-2707.
- Choy M.M., Colina, J., Martínez, H., Márquez J. and Márquez O.: "Electrocatalytic oxidation of ethylene on platinum modified by adatoms of ruthenium", 192nd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, Francia, 1997.
- Colom F. and González-Tejera J.: "Anodic film growth on Ru/Pt electrodes in HClO₄ and HCl solutions", *J. Applied Electrochem.*, 24 (5), 1994.
- O'M. Bockris J. and Khan S.: "Surface Electrochemistry", Plenum Press, New York; 1993.
- Szabó S. and Bakos I.: "Investigation of Ruthenium deposition onto a platinized platinum electrode in sulphuric acid media", *J. Electroanal. Chem.*, 230 (1987) 233-240.

Recibido el 05 de Diciembre 2002
En forma revisada el 21 de Julio de 2003