

Oxidación del etanol, en medio ácido, utilizando un electrodo de platino - estaño soportado en carbón.

Recibido para evaluación: 27 de Julio de 2005
Aceptación: 26 de Sept de 2005
Entrega de versión final: 02 de Dic de 2005

Jairo H. Álvarez P.¹
Javier González O.²

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la electro-oxidación de etanol sobre electrodos de platino y mezclas bi-metálicas platino-estaño, de diferente composición, soportados en carbón vítreo, usando la técnica de voltametría cíclica. Los resultados muestran que los electrodos Pt-Sn/C tienen un potencial de inicio, para la reacción de oxidación, más negativo (alrededor de -130 mV vs. Ag/AgCl) que el presentado por el electrodo de Pt/C, el cual se encuentra alrededor de 150 mV vs. Ag/AgCl. Los valores de este potencial difieren muy poco (aproximadamente 10 mV) para las diferentes composiciones de los electrodos Pt-Sn/C y concentraciones de etanol en la solución. La actividad catalítica de los electrodos bimetalitos Pt-Sn/C, es mayor en el electrodo que tiene mayor contenido de estaño (electrodo de Pt50-Sn50) y va disminuyendo a medida que disminuye el contenido de este metal. Los resultados de corriente vs potencial, obtenidos a una velocidad de barrido de 10 mV/Seg, muestran que la oxidación es controlada por un proceso de transferencia de carga, que en el caso del electrodo con mayor contenido de estaño, tiene una constante de velocidad (k^0) de 7.38×10^{-8} cm/s y un coeficiente de simetría (?) de $0,85$. De los resultados de la voltametría cíclica también puede concluirse que la adsorción de etanol solamente ocurre sobre los sitios de Pt, de lo cual se deduce que los sitios de estaño aportan especies oxidadas que favorecen la oxidación de etanol, presentándose así, un comportamiento semejante al que se da en la oxidación de metanol sobre catalizadores de platino y rutenio, el cual involucra dos efectos: el mecanismo bi-funcional y el efecto ligando.

PALABRAS CLAVES: Oxidación de etanol; Electrodo Platino-Estaño, Celdas de combustible.

ABSTRACT

In this work the study of the electro-oxidation of ethanol is presented on platinum electrodes and mixtures bi-metallic platinum-tin of different composition, supported in vitreous coal, using the technique of cyclic voltammetry. The results show that the electrodes Pt-Sn/C has on-set potential, for the reaction of oxidation, more negative (around -130 mV vs. Ag/AgCl) that the presented by the electrode of Pt/C, which is around 150 mV vs. Ag/AgCl. The values of this potential differ very little (approximately 10 mV) for the different compositions of the electrodes Pt-Sn/C and concentrations of ethanol in the solution. The catalytic activity, is greater in the electrode than has more contained of tin in the bi-metallic mixture Pt-Sn (electrode of Pt50-Sn50) and goes diminishing as the quantity of tin, present in the mixture, is smaller in the electrode. The results of current vs potential, obtained to 10 mV/Seg sweep, show that the oxidation is controlled by a process of transfer, for the which, the values of the constant of velocity (k^0) and symmetry coefficient (?) are 7.38×10^{-8} cm/s and 0.85 respectability on Pt50-Sn50. For the mixtures Pt-Sn/C is found that the adsorption of ethanol only occurs in the points of Pt and the tin points contribute oxides species that favor the oxidation of ethanol, presenting this way, a behavior similar to which gives in the methanol oxidation on platinum catalysts and rutenium, that which would involve two effects: the bi-funcional mechanism and the effect ligand.

KEYWORDS: Etanol electro-oxidation; Platinum -Tin electrodes, fuel cell

¹jhap1972@yahoo.com.ar,
Facultad de Minas,
Universidad Nacional
de Colombia,
Sede Medellín.

²jgonzale@unalmed.edu.co
Facultad de Minas,
Universidad Nacional
de Colombia,
Sede Medellín.

1. INTRODUCCIÓN.

El empleo de la energía eléctrica presenta cualidades de transporte fácil, uso cómodo y un sencillo control, por lo que en muchas ocasiones aventaja a otras formas de energía. Es por esto que, cualquier procedimiento directo y eficaz para producción de energía eléctrica tiene un interés considerable en la actualidad. Entre los métodos que reúnen estas condiciones están el electroquímico y el fotovoltaico que generan energía eléctrica a partir de la energía química y solar respectivamente.

Los generadores electroquímicos de electricidad se denominan pilas electroquímicas y entre su clasificación se encuentran las celdas de combustible (CC), que son dispositivos en los cuales un combustible se oxida en el ánodo (Acosta, 1981).

Entre los combustibles usados, el hidrógeno es el más adecuado por la facilidad y rendimiento de su oxidación electro-química; además, porque ha sido de mucho interés para aplicaciones en el transporte (Lamy et al, 2004; Vigier et al, 2004; González et al, 2002; Burstein et al, 1997; Acosta, 1981). Sin embargo, el precio de este gas exige considerar las posibilidades de usar otros combustibles más económicos, de fácil oxidación electroquímica, alto contenido energético, abundancia suficiente, fácil transporte y baja toxicidad.

Entre los combustibles que se han ensayado como sucedáneos del hidrógeno están la hidracina y el amoníaco (Burke et al, 1989; Acosta, 1981), el metanol (Lamy et al, 2001; Wasmus et al, 1999; Hamnett, 1997; Burke et al, 1989; Katayama, 1980; Wang et al, 1996), el etanol (Zhou et al, 2004; Lamy et al, 2004; Vigier et al, 2004 y 2004b; Ianello et al 1999; González et al, 2002; Schmidt et al, 1996; Friedrich et al, 1999), propanol (Lamy et al, 2001; Binder et al, 1972), alcoholes neopentil y benzil (González et al, 1998), Etilenglicol (González et al, 1998) y acetales (Savadogo et al, 2001). De todos estos estudios se concluye que el metanol y el etanol son los combustibles con mayores posibilidades de investigación en el área de la electroquímica.

No obstante los trabajos realizados con metanol (Wasmus and Kuver, 1999; Mukerjee et al, 1999; Hamnett, 1997; Katayama, 1980), mostrar que este alcohol es un candidato potencial para la operación de las celdas de combustible, su alto grado de toxicidad ha hecho que en los últimos años se explore la posibilidad de emplear etanol. Una ventaja importante de este último alcohol es su fácil consecución debido a que es producido por procesos relacionados con la biomasa. En países como Brasil y Colombia, entre otros (Lamy et al, 2004; Vigier et al, 2004; Lamy et al, 2001), se produce en altas cantidades y de manera relativamente económica. Otras ventajas del etanol radican en el hecho de ser un combustible líquido no tóxico, que puede almacenarse y transportarse más fácil y seguramente que otros combustibles. Sin embargo, la electro-oxidación de este alcohol en platino es de mayor complejidad que la del metanol, como consecuencia de la presencia del enlace carbono-carbono (Lamy et al, 2004; Vigier et al, 2004; Gonzalez et al, 2002; Lamy et al, 2001). Por esta razón la búsqueda de un catalizador apropiado para romper este enlace en un ánodo, es tema de primordial importancia en la investigación del desempeño de celdas de combustible

En este trabajo se presenta un estudio de la utilización de catalizadores bi-metálicos platino-estaño (Pt-Sn) soportados en carbón para la electro-oxidación de etanol en medio ácido, con el

fin de evaluar la posibilidad de usar estos materiales en una celda de combustible. Se estudió la influencia de variables tales como la temperatura, la concentración de etanol y la composición del catalizador en el potencial de inicio de la reacción de oxidación y la constante estándar de velocidad.

Los electrodos se caracterizaron mediante el empleo de las técnicas de microscopia de barrido electrónico (Scanning Electrode Microscopy, SEM, por sus siglas en inglés) y voltametría cíclica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Las pruebas se llevaron a cabo en una estación de trabajo Bio Analytical Systems (B.A.S. 100 b/w) (ver figura 1), equipada de una celda convencional de tres electrodos con chaqueta para control de temperatura. Las pruebas fueron hechas bajo atmósfera de nitrógeno (Agafano). Como electrodo auxiliar se empleó un alambre de platino policristalino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, NaCl (3M).

Las soluciones se prepararon con agua destilada (Aqua Thin) y los reactivos de grado analítico se utilizaron tal como los suministra el fabricante: H_2SO_4 , C_2H_5OH , HNO_3 , $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Merck) y $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (99.9%, Aldrich).

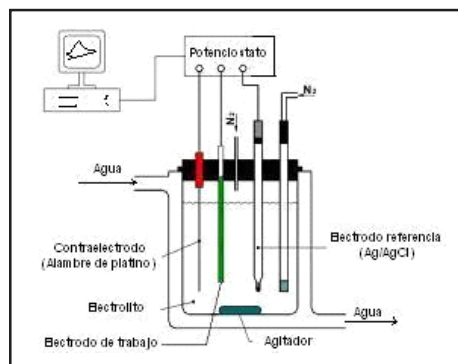


Figura 1. Esquema de la conexión de los electrodos con el equipo BAS 100

El soporte de carbón vítreo se construyó soldando una barra de este material, de aproximadamente 5 mm de longitud y 2 mm de diámetro, con un alambre de cobre mediante una resina conductora. La barra se introduce en un tubo de vidrio de 3,5 mm de diámetro y 5 cm de largo. El espacio libre entre el carbón y el tubo en la parte inferior se rellena con resina no conductora. La cara de carbón vítreo que queda expuesta se somete a un proceso de pulimento con papel de lija y polvo de alúmina. Los electrodos pulidos, se lavaron con abundante agua destilada, se sumergieron en una solución de etanol y el conjunto se puso en un equipo de ultrasonido por un tiempo de dos minutos; se lavaron nuevamente con agua destilada y se sumergieron en una solución de ácido nítrico repitiendo el tratamiento dado a la solución de etanol. Antes de proceder a codepositar el platino y el estaño, fue necesario activar la superficie de carbón mediante un procedimiento de oxidación en el cual ésta se sumerge en una solución de KOH 0.1M y se aplicaron 2.5 V, desde una fuente de voltaje, durante 15 minutos. A continuación los electrodos se lavan con agua destilada y se colocan en la celda de la estación de trabajo. Las mezclas platino-estaño se depositaron potencioestáticamente, con burbujeo de nitrógeno y agitación mecánica, durante tres minutos a un potencial de -200 mV Vs Ag/AgCl a partir de 20 mL de solución de $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$

y SnCl₂·2H₂O en ácido sulfúrico 0,5 M con las concentraciones de platino y estaño indicadas en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de las soluciones para la deposición de mezclas platino-estaño.

ELECTRODOS	Conc. Pt (mg/ml)	Conc Sn (mg/ml)
Pt ₉₀ Sn ₁₀ /C	0,9	0,1
Pt ₇₀ Sn ₃₀ /C	0,7	0,3
Pt ₅₀ Sn ₅₀ /C	0,5	0,5

Los electrodos construidos se conservaron en agua destilada y se sometieron diariamente a pruebas de voltametría cíclica en solución 1M de H₂SO₄ a 25°C y una velocidad de barrido de 0.1 V/seg, hasta que los voltamogramas obtenidos no presentaron ninguna variación en sus características fundamentales. En este punto se iniciaron las pruebas de voltametría cíclica con soluciones de etanol, siguiendo un diseño experimental factorial fraccionario 3(3-1). En la tabla 2 se muestran los diferentes factores y niveles a los cuales se realizaron las pruebas. Antes de cada prueba se analizó el voltamograma del electrodo a ser empleado, en solución 1M de H₂SO₄, con el fin de garantizar siempre la misma estructura superficial. Las soluciones de etanol fueron desaireadas mediante burbujeo con nitrógeno por dos minutos y en todos los casos las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo hasta alcanzar el estado estacionario.

Tabla 2. Condiciones para las pruebas de electro-oxidación de etanol.

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Composición del electrodo	Pt ₉₀ Sn ₁₀	Pt ₇₀ Sn ₃₀	Pt ₅₀ Sn ₅₀
Conc. molar de etanol	1 M	3 M	5 M
Temperatura	20 °C	40 °C	60 °C

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las pruebas de voltametría cíclica sobre electrodos de Pt-Sn a una velocidad de barrido de 0,1 V/s en una solución de H₂SO₄ 1,0 M y 25±0,1°C mostraron que los voltamogramas conservan sus características esenciales solo después del séptimo día del electrodo permanecer en agua destilada. En la figura 2 se presentan las curvas corriente-potencial obtenidas a partir de este día. De esta figura puede apreciarse que los voltamogramas, en la región de desorción de hidrógeno, son bien diferentes con respecto al electrodo de Pt/C. En el voltamograma del electrodo Pt₅₀-Sn₅₀, se presenta un potencial de inicio en un valor aproximado de 200 mV; en los electrodos Pt₇₀-Sn₃₀ y Pt₉₀-Sn₁₀, este potencial se presenta, aproximadamente, a 300 mV. Puede concluirse, en todos los casos, que el potencial de inicio, para la obtención de óxidos metálicos, se da a valores menos positivos que el correspondiente a la obtención de óxido de platino en el electrodo de Pt/C.

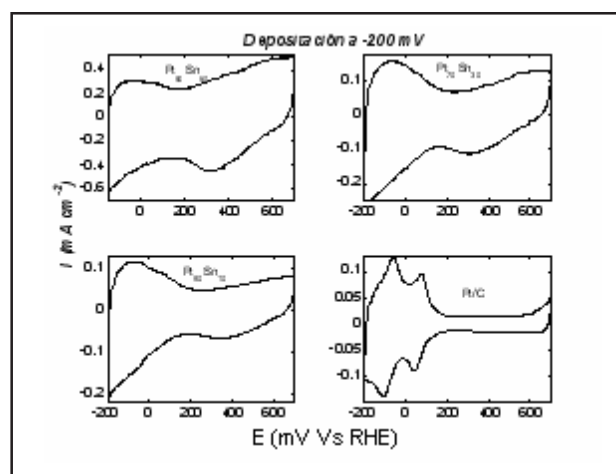


Figura 2. Voltametrías cíclicas de los electrodos de Pt-Sn/C, a una velocidad de barrido de 0,1 V/s en una solución de H₂SO₄ 1,0 M y 25±0,1°C.

La figura 3 muestra la carga eléctrica que pasa cuando se realiza el barrido en la dirección positiva del potencial, allí se ven claramente las zonas para cada uno de los procesos: La zona I (a bajos potenciales) corresponde a la adsorción de hidrógeno, la zona II (con menor pendiente) corresponde a los cambios de la doble capa. De la forma de la curva correspondiente al electrodo Pt₅₀Sn₅₀ puede concluirse que en este electrodo es donde más rápidamente se presenta la formación de óxidos metálicos, dado que no hay una clara separación de las zonas I y II.

La figura 4 presenta las fotografías de la superficie de los electrodos obtenidos utilizando un microscopio de barrido electrónico, marca Oxford. Las imágenes sirvieron para caracterizar la morfología superficial del depósito en cuanto a tamaño de partícula y adherencia del mismo a la matriz de carbón. Del análisis de las imágenes se concluye que los depósitos de los catalizadores están en forma de película adherente como un aglomerado de micro-partículas sobre la matriz de carbón. Las mezclas con menor contenido de estaño presentan agregados de gran tamaño, alta dispersión y buena adherencia del depósito, mientras que las mezclas con mayor contenido de estaño presentan agregados pequeños pero más unidos sobre el área de la matriz.

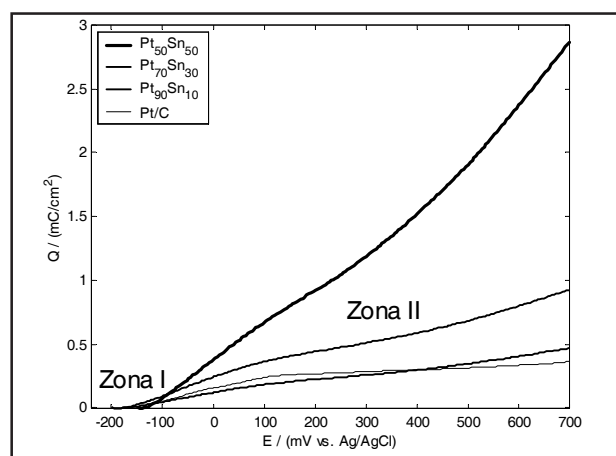


Figura 3. Carga eléctrica para el barrido positivo de los electrodos Pt-Sn soportados en carbón a una velocidad de barrido de 0,1 V/s en H₂SO₄ 1,0 M y 25 °C.

La figura 5 muestra las corrientes de adsorción y oxidación de etanol sobre catalizadores de Pt-Sn/C, en ácido sulfúrico 1,0 M y a temperatura de 20 °C. En la figura se observa que la corriente, en la zona de desorción de hidrógeno, disminuye cuando se incrementa la concentración de etanol, lo que indica que la adsorción de este aumenta. Por otra parte, a potenciales mayores que 0,0 mV, la corriente aumenta cuando se incrementa la concentración de etanol.

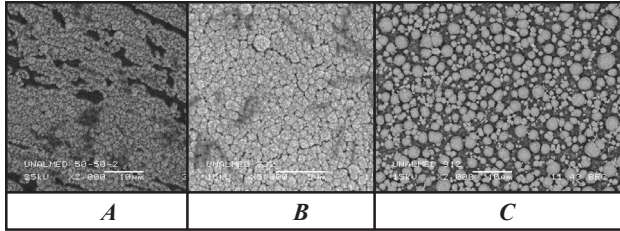


Figura 4. Fotografías SEM. A) Pt₅₀-Sn₅₀; B) Pt₇₀-Sn₃₀ y C) Pt₉₀-Sn₁₀.

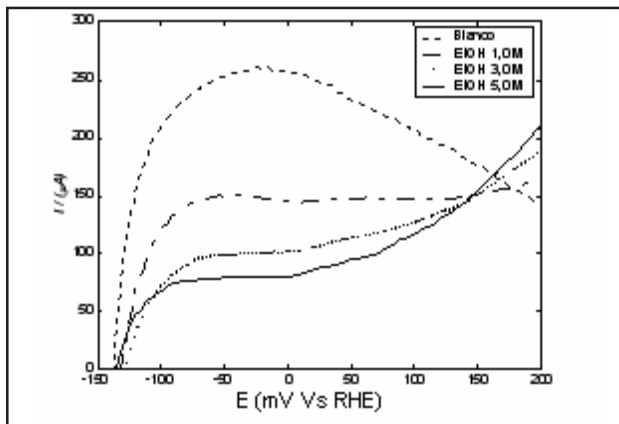


Figura 5. Voltamogramas cíclicos en la región de desorción de hidrógeno sobre la mezcla Pt₉₀-Sn₁₀ a 0,1 V/s en H₂SO₄ 1,0 M en ausencia y en presencia de etanol y a 20°C

La fracción del electrodo cubierta con el residuo de etanol adsorbido se calculó usando la siguiente ecuación:

$$\theta = \frac{Q_H^0 - Q_H}{Q_H^0} \quad (1)$$

Donde Q_H^0 y Q_H son las cargas eléctricas integradas de los datos obtenidos de la voltametría cíclica en la zona de desorción de hidrógeno, en ausencia y presencia de etanol, respectivamente. Los valores de theta (θ), para diferentes concentraciones de etanol y temperaturas, se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Fracción (θ) a diferentes concentraciones y temperaturas de etanol.

Electro.	Conc. Etanol (mol/L)	Temp. (°C)	Fracción (θ)
Pt ₉₀ -Sn ₁₀	1	20	0,4255
Pt ₇₀ -Sn ₃₀	3	40	0,3258
Pt ₅₀ -Sn ₅₀	5	60	0,3005

En la figura 6 se presentan las respuestas del electrodo de Pt/C y las mezclas bi-metálicas Pt-Sn/C a 0,1 V/s en solución 5 M de etanol y 1 M de H₂SO₄ a 20°C.

En términos generales, la figura 6 muestra el carácter irreversible de la reacción de oxidación del etanol sobre los electrodos Pt/C y Pt-Sn/C. El potencial de inicio, para la oxidación del etanol, es aproximadamente de 150 mV para el Pt/C y -130 mV para Pt₅₀-Sn₅₀, Pt₇₀-Sn₃₀ y Pt₉₀-Sn₁₀. La corriente aumenta durante el barrido positivo de potencial hasta 700 mV, luego disminuye en el barrido negativo sin aparición alguna de picos de reducción. Para las mezclas bi-metálicas Pt-Sn/C, se observa en cada electrodo un pico de oxidación que, posible-mente, corresponde a la formación de dióxido de carbono (Friedrich et al, 1999). Este potencial se presenta a menores potenciales que en el electrodo de platino.

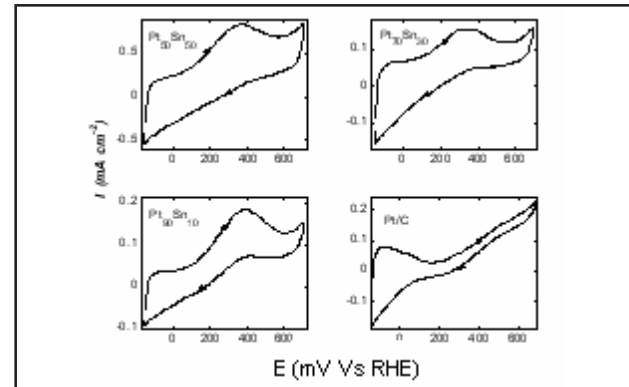


Figura 6. Voltametrías cíclicas en solución 5,0 M de etanol y 1 M de H₂SO₄ sobre electrodos Pt-Sn/C y Pt/C, $v = 0.1$ mV/s, T= 20°C

Para determinar si el control de la reacción de oxidación es por transferencia de carga, se realizó un barrido positivo de potencial a 0,1 V/s, con el fin de verificar si una representación de $\ln(i/A)$ vs. $(E - E^0)$ es una línea recta de acuerdo con la ecuación 2. Sin embargo, debido a que para una reacción irreversible no es posible determinar el potencial de equilibrio (E^0) requerido en la ecuación 2, Nicholson y Shain (1964), recomiendan para este caso, reemplazar el potencial de equilibrio por el potencial de inicio de la reacción (E_{rxn}) y realizar una gráfica en la forma de $\ln(i/A)$ vs. $(E - E_{rxn})$.

$$\frac{i}{nFA} = k^0 C_R(0,t) \exp\left[\frac{nF}{RT}(1-\alpha)(E - E^0)\right] \quad (2)$$

donde k^0 es la constante estándar de velocidad, α es el coeficiente de transferencia, que es una medida de la simetría de la barrera energética y $C_R(0,t)$ es, en este caso, la concentración de etanol en la superficie del electrodo en todo tiempo t .

La figura 7 muestra las líneas rectas obtenidas, con diferentes electrodos, cuando se grafica la relación $\ln(i/A)$ vs. $(E - E_{rxn})$.

Los valores del coeficiente de simetría (α) y de la constante de velocidad estándar (k^0) que se obtienen aplicando la ecuación 2 se muestran en la tabla 4. Los valores altos de α confirman el carácter irreversible de las reacciones de oxidación de etanol y los valores relativamente bajos de k^0 son característicos de reacciones complejas de múltiples etapas.

En la figura 8 se muestra la actividad catalítica de los electrodos soportados a diferentes concentraciones de etanol. En términos generales, la actividad aumenta al incrementarse la concentración de etanol

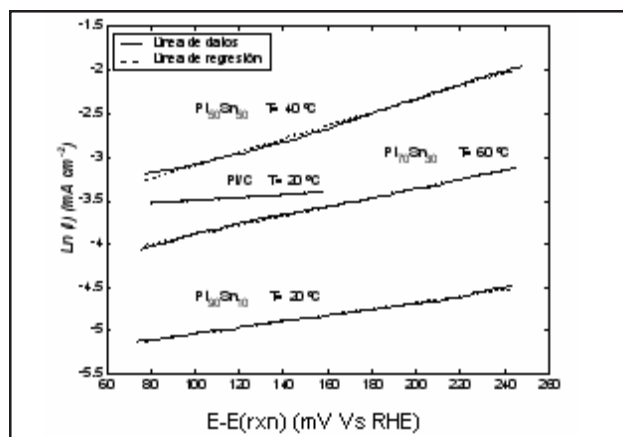


Figura 7. Oxidación de etanol sobre electrodos bi-metálicos de Pt-Sn/C a una velocidad de barrido de 10 mV/s, en etanol 1,0 M y H₂SO₄ 1,0 M.

Tabla 4. Valores de k° y α

Electr.	Conc. Etanol (mol/L)	Temp. (°C)	k°	α
Pt ₉₀ -Sn ₁₀	1	20	6,82E-07	1,00
Pt ₇₀ -Sn ₃₀	5	20	1,18E-08	0,82
Pt ₅₀ -Sn ₅₀	3	20	7,38E-08	0,85

Por otra parte, el electrodo que presenta mayor actividad es Pt₅₀-Sn₅₀, seguido por los electrodos Pt₇₀-Sn₃₀, y finalmente Pt₉₀-Sn₁₀.

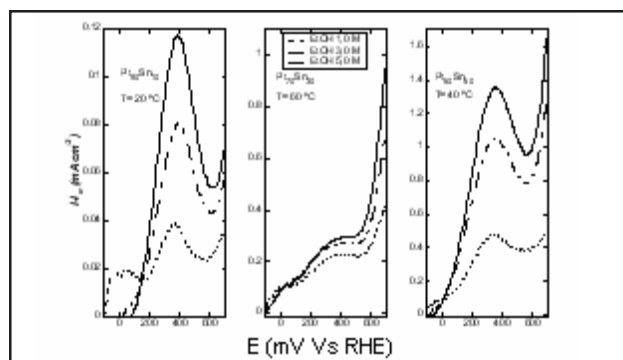


Figura 8. Actividad catalítica expresada como (I-I₀) vs. potencial, a diferente temperatura y a tres concentraciones de etanol sobre electrodos bi-metálicos de Pt-Sn/C. I e I₀, corresponden a la densidad de corriente en un voltamograma cíclico a 0,1 V/s en 1,0 M de H₂SO₄, en presencia y ausencia de etanol, respectivamente.

En la figura 9 se muestra el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de la mezcla platino-estaño. Se observa, en general, que la actividad se incrementa cuando la temperatura aumenta, obteniéndose la mayor actividad con el electrodo Pt50Sn50.

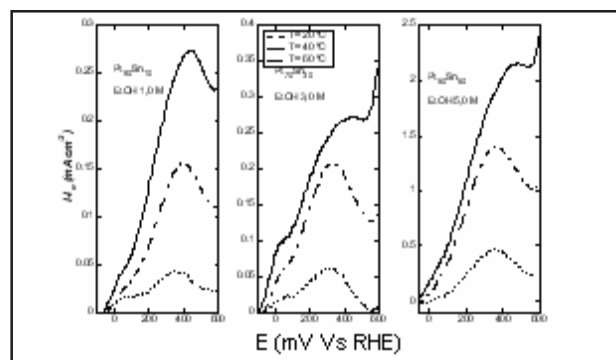


Figura 9. Actividad catalítica expresada como (I-I₀) vs. potencial, a tres concentraciones de etanol y diferentes temperaturas sobre electrodos bi-metálicos de Pt-Sn/C. I e I₀ corresponden a la densidad de corriente en un voltamograma cíclico a 10 mV/s en 1,0 M de H₂SO₄, en presencia y ausencia de etanol, respectivamente.

De la figura 10 puede concluirse que el potencial de inicio de la reacción de oxidación de etanol sobre los electrodos bimetalitos Pt-Sn es mas negativo que el correspondiente al platino. Este comportamiento se atribuye a la presencia de especies oxigenadas sobre los sitios de estaño (Vigier et al, 2004b). El potencial tan bajo de las mezclas Pt-Sn también indica que, posiblemente, estos electrodos están menos envenenados por las especies de CO que el electrodo de Platino (Vigier et al, 2004b). Además, se obtuvieron mayores densidades de corriente, particularmente con el electrodo Pt₅₀Sn₅₀; por lo tanto, es evidente el efecto benéfico de la adición del estaño al platino.

La tabla 5, que es la tabla de análisis de varianza (ANOVA), indica la variabilidad del potencial de inicio y de k₀ para cada uno de los factores y sus interacciones. Se alcanza significación estadística cuando el valor de probabilidad (valor-p) es inferior a 0,05. En este caso hay un solo efecto menor de 0,05 para el potencial de inicio y es el de la concentración de etanol, lo que indica que para un nivel de confianza del 95%, se tiene la posibilidad de equivocarse en 1,4% al considerar que la concentración de etanol en el catalizador tiene efecto sobre el potencial de inicio.

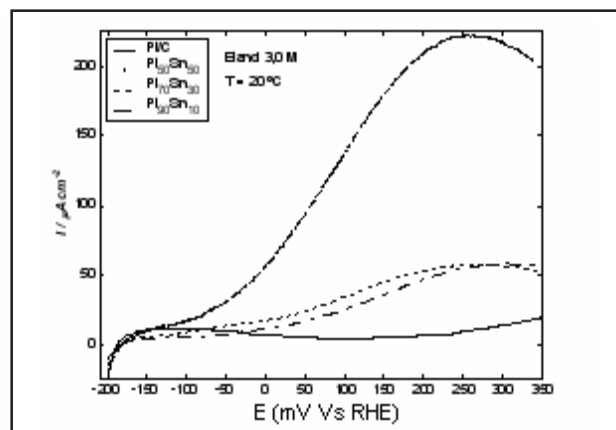


Figura 10. Densidad de corriente vs. potencial para la oxidación de etanol sobre el Pt/C y los catalizadores bi-metálicos Pt-Sn/C en solución 3,0 M de etanol y 1,0 M de H₂SO₄, v = 10 mV/s.

Para el caso de la constante de velocidad estándar, existen 4 efectos que tienen valores-p menores de 0,05, lo cual dice que hay significación estadística diferente de cero en un nivel de confianza del 95%. Los cuatro efectos son: la concentración de etanol, el porcentaje de estaño, la interacción de factores concentración de etanol-porcentaje de estaño y temperatura-porcentaje de estaño.

Tabla 5. Análisis de varianza para el potencial de inicio de la reacción y la constante de velocidad estándar (k°).

Factor	valor-p (Potencial de inicio)	valor-p (k°)
A: Porcentaje de estaño	0,0569	0,0028
B: Conc. Etanol	0,0140	0,0001
C: Temperatura	0,0802	0,4097
AB	0,3073	0,0046
AC	0,0873	0,0426
BC	0,1032	0,6463
Bloque	0,3391	0,3008

En la figura 11 se puede observar que al aumentar la concentración de etanol, el potencial de inicio de la reacción aumenta ligeramente.

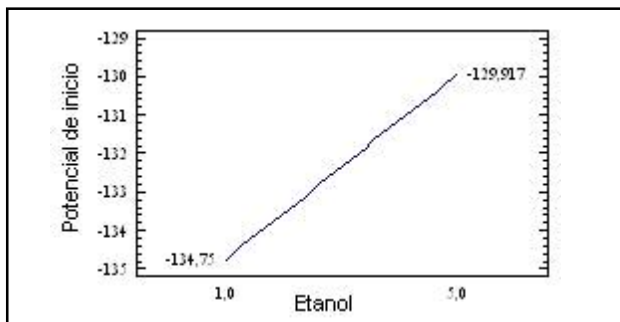


Figura 11. Efecto de la concentración de etanol sobre el potencial de inicio

La figura 12 muestra que el valor de k° aumenta a medida que el porcentaje de estaño aumenta de 10 a 50% y que disminuye cuando la concentración de etanol se incrementa de 1,0 a 5,0 M.

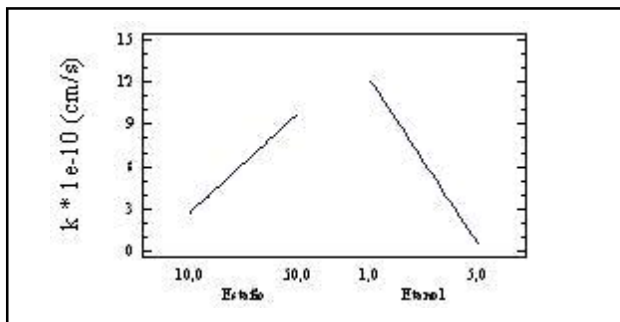
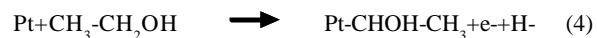


Figura 12. Efecto del porcentaje de estaño y de la concentración de etanol sobre el k°

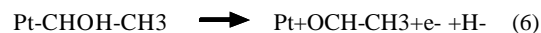
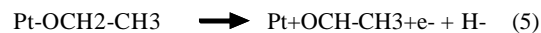
Con base en los resultados obtenidos y la información disponible en la literatura, se demuestra la efectividad que se tiene al adicionar estaño al platino, siendo esta mezcla un buen electro-catalizador para la oxidación de CO a CO₂. De hecho, Morimoto and Yeager (1998), demostraron que la mezcla Pt-Sn es activa para la oxidación de CO a potenciales de 100 mV por debajo de el correspondiente a el electro-catalizador Pt-Ru. Lamy et al (2004) demostraron que al adicionar átomos de estaño al platino, se presenta un cambio en la estructura electrónica de este último, permitiendo así, explicar la diferencia del comportamiento de la mezcla Pt-Sn y Pt/C; además, es posible que se produzca un debilitamiento del enlace Pt-CO. Tal parece, también, que la mezcla Pt-Sn tiene un efecto en la oxidación de etanol como ocurre con la mezcla Pt-Ru en la oxidación de metanol. Según el mecanismo bi-funcional, la superficie de estaño parcialmente oxidada suministra las especies oxigenadas necesarias para la oxidación completa a CO₂ del residuo de adsorción de el etanol. Por lo tanto, con base en lo anterior, se describe lo que posiblemente sería un mecanismo de reacción de la oxidación de etanol sobre los electro-catalizadores Pt-Sn.

Iwasita and Pastor (1994 y 1994b) mostraron que el etanol se puede adsorber sobre el platino de dos formas diferentes:



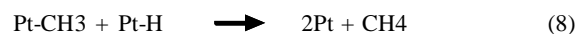
Lo cual corresponde a las etapas iniciales de la adsorción y oxidación de etanol.

Vigier et al (2004b) y Schmidh et al (1996), demostraron que sobre el electrodo de platino, se detectó acetaldehído (CH₃-CHO) a un potencial de 0,35 V vs. ENH (electrodo normal de Hidrógeno), mientras que el ácido acético no se detecta a este potencial. Luego, es posible que se de la siguiente reacción:



Tan pronto como el acetaldehído es formado, se puede adsorber sobre el platino y formar especies (Pt-CH₃-CO).

Se conoce que sobre el platino existen especies de CO adsorbidas y que se presentan trazas de CH₄ (Iwasita and Pastor, 1994b; Vigier et al, 2004b), por lo tanto, se pueden dar las siguientes reacciones:



Cuando el platino tiene un intercambio con la adsorción del agua, se producen especies adsorbidas OH⁻, que al reaccionar con la especie CO y CHO-CH₃ producen CO₂ y el ácido acético, respectivamente.

Sobre la mezcla bi-metálica Pt-Sn, el primer paso puede ser el mismo que para el platino puro (reacciones 3 y 4). Es posible que la adsorción disociativa del etanol sobre las mezclas Pt-Sn, forme especies adsorbidas de CO, luego se puede considerar que se presentan las reacciones 5 a 8 pero con una implicación y es que se estarían dando a bajos potenciales. Una vez las especies intermedias

estarían dando a bajos potenciales. Una vez las especies intermedias tales como Pt-CO-CH₃ y el Pt-CO son formadas, estas se podrían oxidar a CO₂ y a acetaldehído, respectivamente, debido a las especies OH⁻ que se formarían sobre los átomos de estaño a potenciales bajos, lo que estaría de acuerdo con el mecanismo bi-funcional explicado con anterioridad.

4. CONCLUSIONES

Las mezclas platino-estaño presentan una superficie con características dinámicas que cambian cuando se someten a un proceso de maduración. Es posible, por lo tanto, que la estructura química superficial de la mezcla también cambie durante el proceso de maduración.

Las fotografías SEM de los catalizadores presentan diferentes características en cuanto a tamaño de los agregados y adherencia a la matriz de carbón. Las mezclas con menor contenido de estaño presentan agregados de gran tamaño, alta dispersión y buena adherencia del depósito, mientras que las mezclas con mayor contenido de estaño presentan los agregados más unidos sobre el área de la matriz pero de poco tamaño.

En las mezclas Pt-Sn/C, la corriente en la zona de desorción de hidrógeno disminuye cuando se incrementa la concentración de etanol, lo cual indica que hay un aumento de la adsorción del alcohol.

Los potenciales de inicio de la reacción de oxidación de etanol (aproximadamente, -130 mV vs. Ag/AgCl) son más negativos que el presentado por el electrodo de Pt/C que está alrededor, aproximadamente, de 150 mV vs. Ag/AgCl. La variación del potencial de inicio con la composición de los electrodos es inferior a 10 mV. Por otra parte, la mayor actividad se presenta en el electrodo Pt₅₀-Sn₅₀ y la menor actividad se da con el electrodo Pt₉₀-Sn₁₀.

Las voltametrías cíclicas de la oxidación de etanol sobre los electrodos Pt-Sn/C, muestran un pico de oxidación que, correspondería a la formación de CO₂ y se presenta a potenciales más bajos que el mostrado en el electrodo de Pt/C.

Los valores de la constante de velocidad y el coeficiente de simetría muestran que las reacciones de la electro-oxidación de etanol sobre los electrodos soportados en carbón son irreversibles y tienen cinética lenta.

Los factores que tuvieron significación estadística sobre el potencial de inicio y la constante de velocidad (k^o) fueron el porcentaje de estaño en el catalizador y la concentración de etanol en la solución. El porcentaje de estaño que mejor influencia tuvo sobre la constante de velocidad fue el de 50%.

AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo fue posible gracias al apoyo financiero de la DIME de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín: Proyecto 030805579

REFERENCIAS

Acosta, J.M. Fundamentos de electródica. Cinética electroquímica y sus aplicaciones. Editorial, ALAMBRA, S.A, 1981
Binder H., Kohling A., Sanstede G. From Electrocatalysis to fuel cells. Seattle (1972), p 43-58

Burke L.D., O'Dwyer K. J. Mediation of oxidation reactions at noble metal anodes by low levels of in situ generated hydroxyl species. *Electrochimica Acta*, Vol 34, N° 12, (1989), p 1659-1664

Burstein G.T., Barnett C.J., Kucernak A.R., Williams K.R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis. Today*, Vol 35, (1997), p 425-437

Friedrich K. A., Fujiwara N., Stimming U. Ethanol oxidation on Pt-Ru Electrodes studied by differential electrochemical mass spectrometry. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 472, (1999), p 120-125.

Gonzalez, E.R., Oliveira Neto A., Giz, M.J., Perez J. and Ticianelli E.A. The electro-oxidation of ethanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area carbon. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol 149, N° 3, (2002), p A272-A279

Gonzalez S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and Pt-Ru: oxidation/reduction reactions in 1M HClO₄. *J. Phys. Chem.* Vol. 100, (1996), p 17901-17908

Gonzalez, M.J., Hable, C.T. and Wrighton, M.S. Electrocatalytic oxidation of small carbohydrate fuels at Pt-Sn modified electrodes. *J. Phys. Chem.*, Vol 102, (1998), p 9881-9890

Hamnett, A. Mechanism and electro catalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis. Today*, Vol. 38, (1997), p 445-457

Ianniello R., Schmidt V. M., Rodríguez J.A., Pastor E. Electrochemical surface reactions of intermediates formed in the oxidative ethanol adsorption on porous Pt and Pt-Ru. *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 471, (1999), p 167-179

Iwasita T., Pastor E. D/H Exchange of etanol at platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol 39, N°4, (1994), p 547-551

Iwasita T., Pastor E. A dems and ftr spectroscopic investigation of adsorbed ethanol on polycrystalline platinum. *Electrochimica Acta*, Vol 39, N°4, (1994)b, p 531-537

Katayama, A. Electro-oxidation of methanol on a platinum-tin oxide catalyst. *J. Phys. Chem.* Vol. 84, (1980), p 376-381

Lamy, C., Belgsir, E.M. and Léger, J-M. Electrocatalytic oxidation of aliphatics alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC). *J. Applied. Electrochem.* Vol. 31, (2001), p 799-809

Lamy, C. Léger, J. M., Rousseau, S., Belgsir, E.M., Coutanceau C. *Electrochimica Acta*. Vol 49, N° 22-23, (2004), p 3901-3908

Morimoto, Y., Yeager, E B. Comparison of methanol oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn electrodes. *J. Electroanal. Chem.* Vol. 444, (1998), p 95-100

Mukerjee, S. and McBreen J. An in situ X-ray absorption spectroscopy investigation of the effect of Sn additions to carbon-supported Pt electro-catalysts. *J., Electrochemistry Society*. Vol 146, N° 2, (1999), p 600-606

Nicholson, R and Shain, I. Theory of stationary electrode polarography. *Analytical Chemistry*. Vol. 36, No. 4, (1964), p 77-81

Savadogo, O and Yang, X. Electrooxidation of acetals for direct hydrocarbon fuel cell applications. *Journal of applied Electrochemistry*. Vol. 31, (2001), p787-792

Schmidt, V., Ianniello R., Pastor E. Schmidt, González S. Electrochemical reactivity of ethanol on porous Pt and Pt-Ru: oxidation/reduction reactions in 1M HClO₄. *J. Phys. Chem.* Vol. 100, (1996), p 17901-17908

Vigier, F., Coutanceau, C., Perrard, A., Belgsir, E.M. and Lamy, C. Development of anode catalyst for a direct ethanol fuel cell. *J. Appl. Electrochemistry*. Vol. 34, N° 4, (2004), p 439-446

Vigier, F., Coutanceau, C., Hahn, F., Belgsir, E.M. and Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *J. Electroanalytical Chemistry*. Vol. 563, (2004)b, p 439-446

Zhou, W.J., Li, W.Z., Song, S.Q., Zhou, Z.H., Jiang, L.H., Sun, G.Q., Xin, Q., Poulianitis, K., Kontou, S., Tsiakaras, P. Bi and trimetallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources* Vol 131, (2004), p 217-223

Wang, K., Gasteiger, H.A., Markovic, N.M. and Ross Jr., P.N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electro-oxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces. *Electrochim. Acta*, Vol. 41, N° 16, (1996), p 2587-2593

Wasmus, S. and Kuver A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cell: a selective review. *J. Electroanal. Chem.* Vol. 461, (1999), p 14-31