



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**EFFECTO DE LA NANOESTRUCTURA DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES PtRu/C-TiO₂ PARA LA
OXIDACIÓN DE METANOL**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Arturo Antonio Matencio Arroyo

**Dra. Ana Lilia Ocampo Flores
Facultad de Química**

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, junio 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

EFFECTO DE LA NANOESTRUCTURA DE DIÓXIDO DE TITANIO SOBRE LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES PtRu/C-TiO₂ PARA LA
OXIDACIÓN DE METANOL

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Arturo Antonio Matencio Arroyo

Dra. Ana Lilia Ocampo Flores
Facultad de Química



Ciudad Universitaria, CD.MX., junio 2018

Parte del presente trabajo fue presentado en la ponencia
“Effect of different TiO₂ nanostructures in PtRu/C-TiO₂
Catalysts on the catalytic activity for methanol oxidation”
durante el XIV Congreso Internacional de la Sociedad
Mexicana del Hidrógeno celebrado del 01 al 04 de Octubre
de 2014 en Cancún, Quintana Roo.

El presente trabajo fue elaborado en los laboratorios 109, 113 y 115 del
Edificio B de la Facultad de Química de la UNAM bajo la dirección de la
Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi segunda casa, quien a través de la FES Cuautitlán, la Facultad de Química y el Posgrado en Ciencias Químicas me ha otorgado una oportunidad única en la vida.

A mis maestros por brindar de forma tan desinteresada sus conocimientos.

A mis compañeros de clase, del laboratorio 113 y mis amigos por todos sus consejos, apoyo, por las risas, el compartir experiencias y las pláticas llenas de teorías tan enriquecedoras.

A mi tutora la Dra. Ana Lilia Ocampo Flores, gracias por sus enseñanzas, su guía, paciencia, apoyo, comprensión, empatía y esa gran calidad humana y profesional sin la que no hubiese sido posible llevar a término este proyecto

A mi familia, por su inmenso amor, su apoyo y enriquecer mi vida de tantas maneras.

A mi papá Arturo Matencio, gracias por todo, por el apoyo, por las lecciones y toda la ayuda.

A mi mamá María del Rocío Arroyo; me faltan palabras para agradecer todo lo que has hecho por mí, gracias por todo tu amor y siempre estar ahí.

Los amo mamá y papá.

Este logro no podría haber sido sin todos ustedes, es más de ustedes que mío.

A todos gracias

“Quien busque el infinito, que cierre los ojos”

- La insoportable levedad del ser

Milán Kundera

Índice General

Antecedentes	1
Hipótesis:.....	6
Objetivos:	6
Procedimiento Experimental	6
Tratamiento del carbón Vulcan.....	6
Preparación de catalizadores PtRu/C.....	7
Preparación de catalizadores PtRu-TiO ₂ /C.....	7
Caracterización electroquímica.....	8
Preparación del electrodo.....	8
Oxidación de metanol en medio ácido.....	8
Determinación de área activa (Voltamperometrías de oxidación de CO)	9
Caracterización fisicoquímica de los catalizadores PtRu/C y PtRu-TiO ₂ /C.....	9
Resultados y Análisis de Resultados.....	9
Estudio electroquímico del efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica para catalizadores PtRu/C.....	9
Resultados y análisis del diseño de experimentos.....	10
Voltamperometrías para la oxidación de metanol en medio ácido.....	10
Cronoamperometrías para la oxidación de metanol en medio ácido	13
Voltamperometría de oxidación de CO.....	14
Análisis y resultados para los catalizadores PtRu-TiO ₂ /C.....	17
Voltamperometría de la oxidación de metanol en medio ácido	17

Antecedentes

Las celdas de combustible (CC) son dispositivos para la producción de energía eléctrica a partir de una reacción electroquímica, generada por la oxidación de un combustible con oxígeno. A diferencia de las pilas y baterías las CC no contienen a los materiales activos [1], es decir, a las sustancias involucradas en la reacción electroquímica, sino que éstos van siendo provistos a la celda, generándose energía eléctrica en lugar de almacenarla como energía química. Dentro de la celda, el combustible es oxidado de manera continua en el ánodo mientras que en el cátodo se reduce oxígeno, siendo el proceso global de la celda una reacción de “combustión en frío” [2], la reacción se completa por la transferencia de electrones desde el ánodo al cátodo por el circuito externo que los conecta, así, el flujo de electrones producido por la reacción anódica puede ser aprovechado para la realización de trabajo eléctrico.

Una importante ventaja que poseen las CC respecto a los motores de combustión interna (o a cualquier máquina térmica), es que no están limitadas por el teorema de Carnot, a pesar de que en ambos casos la energía proviene de una reacción de combustión. La razón de que no aplique el teorema de Carnot se encuentra en el mecanismo por el cual se transforma la energía: en una máquina térmica, la energía química del combustible se libera en forma de energía térmica la cual se transmite como calor y que a su vez es transformada en energía mecánica mediante trabajo de compresión-expansión, la cual puede ser transformada nuevamente dependiendo la aplicación. Sin embargo, de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, se tiene la limitación de que no toda la energía térmica puede ser transformada en energía mecánica debido a la disipación de la energía por colisiones inelásticas de las moléculas de los productos; por otro lado, en una celda de combustible, la energía química se libera mediante la transferencia de electrones en los electrodos, sin colisiones con las paredes del recipiente donde ocurre la reacción que causen pérdidas de energía, después, los electrones pasan por el circuito externo, realizando la transformación de la energía química en eléctrica mediante trabajo eléctrico al pasar de un electrodo a otro, siendo esta energía a su vez aprovechable para realizar por ejemplo trabajo mecánico [1,2].

Entre las ventajas de las CC además de su alta eficiencia teórica, la cual puede llegar a ser mayor al 90% [1], se tienen las siguientes: emplean combustibles con los que se obtienen altas densidades de energía, son ambientalmente más amigables que los motores de combustión interna porque la mayoría de sus materiales no son tóxicos o contaminantes, poseen pocas partes móviles haciendo improbable un alto brusco en su funcionamiento y se disminuye la contaminación sonora [1]. Otra ventaja es la variedad de sustancias que se pueden utilizar como combustible, siendo el hidrógeno uno de los más usados, así como moléculas orgánicas pequeñas como el metano, el metanol y el etanol. Existen diversos tipos de CC y la forma de clasificarlas es variada, siendo una de ellas la temperatura de trabajo (celdas de baja y alta temperatura), por el tipo de electrolito usado, entre otras [1, 2].

Sin embargo, también existen desventajas que han impedido la aplicabilidad y comercialización de esta tecnología, las cuales varían dependiendo del tipo de CC con la que se trabaje, aunque de manera general se pueden mencionar:

- Almacenamiento, transporte y producción de hidrógeno: debido a que el hidrógeno gaseoso es muy explosivo y a que para aplicaciones móviles es necesario mantener una relación baja energía/peso de combustible, el crear un sistema de almacenamiento y transporte seguros para el hidrógeno ha representado un reto. Para solucionar estos aspectos y facilitar la producción de hidrógeno se ha optado por reformar compuestos orgánicos líquidos. Sin embargo, el proceso de reforma necesita tanto de altas temperaturas como de catalizadores, dificultando su aplicación a tecnologías móviles.
- Velocidad de reacción: la velocidad de reacción para las reacciones de oxidación de moléculas pequeñas (como metanol y etanol) y la de reducción de oxígeno es baja, requiriéndose valores altos de sobrepotencial para aplicaciones prácticas, haciendo necesario el uso de catalizadores.
- Catalizadores: la mayoría de los catalizadores usados para acelerar las reacciones de oxidación de moléculas pequeñas (sobre todo en el caso de alcoholes) y de reducción de oxígeno, están elaborados a base de metales preciosos como el Pt, Pd, Au, entre otros. Para hacer viables a las CC, es necesario encontrar materiales con alta actividad catalítica para reducir la cantidad de electrocatalizador necesario. Además, se tiene que mejorar su tiempo de vida útil, ya que se ha encontrado que bajo las condiciones de operación de muchas CC, las partículas del catalizador se agregan o pierden su carga de metales, disminuyendo su actividad.
- Membranas poliméricas: ciertos tipos de CC utilizan membranas poliméricas a través de las cuales ocurre el transporte de especies iónicas, funcionando como electrolitos sólidos. En este aspecto, se debe mejorar el grado de hidratación de las membranas a la temperatura de operación de la celda, la resistencia mecánica, estabilidad térmica, incrementar la impermeabilidad de la membrana al combustible para evitar el efecto cross-over (paso del combustible de un compartimento de la celda a otro, lo que disminuye la eficiencia de la celda) y la conductividad protónica.

Entre las CC más prometedoras para aplicaciones de generación de energía están las de hidrógeno y sobre todo, para dispositivos móviles, las celdas de combustible de alcohol directo (CCAD) por su alta eficiencia teórica, elevada densidad de energía y facilidad en el transporte y almacenamiento del combustible. En particular, la celda de metanol directo (CCMD) ha sido objeto de intenso estudio porque en relación a otros alcoholes, el metanol es quien tiene el proceso de oxidación más sencillo y por lo tanto ofrece la posibilidad de altas densidades de corriente y su producción a nivel industrial es fácil [3-15].

Sin embargo, tanto para la celda de hidrógeno como para la CCMD, el proceso de oxidación no ocurre a una velocidad lo suficientemente alta para obtener densidades de corriente suficientes para aplicaciones prácticas, haciendo necesario el uso de un catalizador. Los estudios hechos en moléculas orgánicas y sobre hidrógeno molecular, indican que debido a sus propiedades quimisorptivas, el platino (Pt) es el mejor catalizador para la escisión de enlaces H-H y C-H [1,7], lo que lo hace ideal para los pasos de deshidrogenación del metanol y para la oxidación del hidrógeno. Varios estudios electroquímicos de la oxidación de metanol sobre superficies de Pt

muestran que especies de naturaleza carbonílica son intermediarios [3-7], encontrándose por medio de técnicas espectroscópicas durante la oxidación de metanol se tiene al formaldehído, al monóxido de carbono (CO) y al ácido fórmico [5-9]. Sin embargo, durante la oxidación de metanol, la superficie de Pt se envenena con una monocapa de especies fuertemente quimisorbidas del tipo CH_xO como el monóxido de carbono (CO). La aparición de estos intermediarios indica que el mecanismo para la reacción de oxidación de metanol puede proceder por distintas vías como se muestra en la figura 1a: [10]

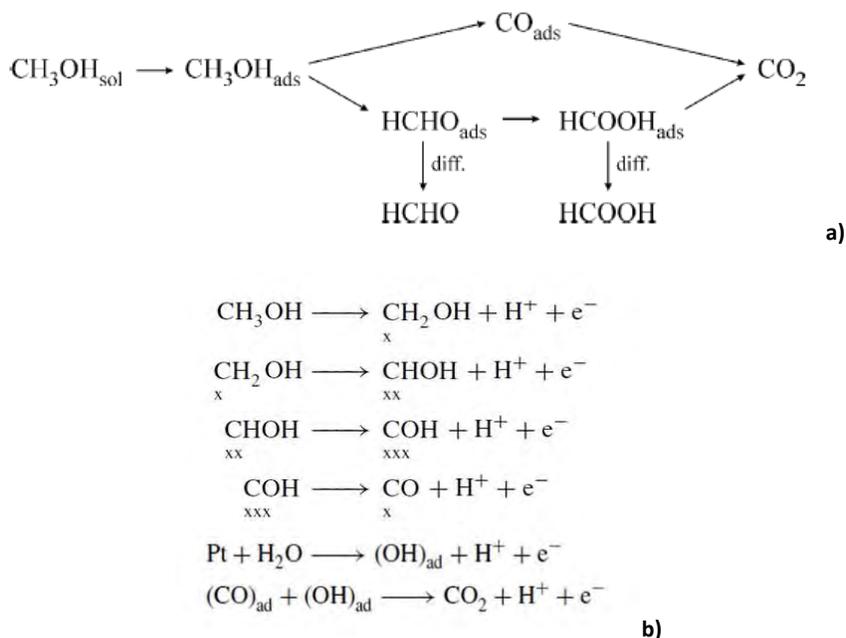


Figura 1. a) Mecanismos para la oxidación de metanol en la superficie de un catalizador Pt b) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood para la oxidación de metanol en una superficie de Pt ("x" representa un átomo de Pt)

Sin embargo, estudios de FTIR in-situ muestran que el principal intermediario es el CO [3-5], siendo la cantidad de los otros intermediarios variable dependiendo de la orientación cristalográfica de la superficie donde se adsorbieron [4-6, 11, 12]. Al encontrarse el CO fuertemente quimisorbido en la superficie del Pt, impide que las moléculas de metanol lleguen a la superficie para que la reacción prosiga, haciendo necesario liberar la superficie. Aunque aún no se conoce el mecanismo exacto de adsorción de metanol, estudios de FTIR indican que la adsorción se da por medio del átomo de carbono [4,6-8, 14]. El mecanismo más aceptado para la oxidación completa del metanol, como se puede ver en la figura 1b, es un proceso de adsorción con etapas sucesivas de deshidrogenación hasta la formación de CO durante las cuales se emplean tres átomos de Pt por cada molécula de metanol (5-7, 10, 17). Para explicar la oxidación del CO a dióxido de carbono (CO_2) se usa un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood como lo muestra la figura 1b, en el que la oxidación se completa cuando átomos de Pt superficiales libres "activan" moléculas de agua del medio, es decir, adsorben disociativamente moléculas de agua generando hidróxidos adsorbidos en la superficie, los cuales reaccionan con el CO de los sitios envenenados para formar CO_2 completando la oxidación y liberando la superficie, con lo que más moléculas de metanol pueden llegar a la superficie para reaccionar. Sin embargo, el proceso de activación de

agua requiere altos valores de potencial, lo que disminuye el potencial generado por la CCMD y con ello la eficiencia [5, 12-14].

El envenenamiento del catalizador disminuye la velocidad de reacción y dado que en las reacciones electroquímicas la velocidad de reacción es proporcional a la intensidad de corriente, se disminuye la densidad de corriente que se puede obtener de la reacción, lo que combinado con lo anteriormente expuesto, limita la cantidad de electricidad que se puede obtener de la CCMD por lo que se disminuye la eficiencia [12,14].

Por ello, es esencial mejorar la capacidad catalítica del Pt incrementando la tolerancia a la presencia del CO y/o haciendo más reactiva la superficie del catalizador. Un enfoque muy utilizado ha sido usar otros metales como Mo, Os, Sn, Ge, Ir, Ni, W, Rh y Ru con el Pt [3, 4, 7, 13-22, 28] para formar catalizadores bimetálicos (PtRu y PtSn por ejemplo) y trimetálicos, con lo cual se ha incrementado la eficiencia del catalizador, siendo los resultados más prometedores los obtenidos con el catalizador bimetálico PtRu [3, 4, 7, 10, 12, 13-18, 20-23].

En general, el efecto de añadir el segundo metal es la modificación de las propiedades electrónicas y estructurales de la superficie de tal manera que se debilita el enlace Pt-C causando a su vez el debilitamiento de la quimisorción, es decir, se incrementa la tolerancia al CO, lo cual es comúnmente observado en los catalizadores PtSn, al punto que incluso algunos autores proponen que, dependiendo la composición e índices cristalográficos de la superficie, este efecto es predominante para dicho catalizador [3, 4]. Sin embargo, algunos metales como el Ru, tienen además un efecto bifuncional, es decir, proveen sitios preferenciales para activar moléculas de agua a potenciales menores que el Pt. Los hidróxidos adsorbidos pueden llegar a los sitios envenenados para oxidar al CO a CO₂ por medio de un mecanismo de difusión superficial conocido como spill-over, en el cual los hidróxidos se difunden a los sitios envenenados, facilitando el mecanismo bifuncional, lo que explica su mayor actividad [4, 7, 10, 12, 13, 15, 17]. En el caso del Ru, se ha encontrado que aunque puede haber una sinergia entre ambos efectos dependiendo de la composición de la superficie (incluso algunos autores han propuesto modificar el mecanismo para tomar en cuenta el efecto electrónico en la quimisorción), la mayor contribución a la actividad catalítica se debe al efecto bifuncional [4, 7, 10, 13, 15-17].

Un punto importante que sigue abierto a discusión en el caso del catalizador PtRu, ha sido la composición óptima, lo que se puede atribuir a la existencia de múltiples métodos de síntesis, aunque, lo más común es encontrar catalizadores con composiciones nominales 3:1 y 1:1 Pt:Ru, sin embargo, lo más importante a determinar es la composición superficial, ya que una superficie muy rica en Ru tiene poca actividad debido a la pobre adsorción del metanol sobre el Ru, pero, si la superficie no contiene el Ru suficiente la cantidad de hidróxidos superficiales es insuficiente para limpiar los sitios de Pt, por ello algunos autores sugieren que la composición óptima de la superficie es de 3:1 Pt:Ru [7, 10, 13, 15, 16, 21, 22].

Otra forma que se ha propuesto para mejorar la actividad catalítica ha sido modificar el soporte, que comúnmente es de carbón Vulcan (carbono amorfo), ya sea utilizando soportes de diferentes formas alotrópicas del carbono como nanotubos, nanotubos funcionalizados o grafeno, añadiendo

óxidos de metales como Ce, Sn, W, Mo y Ti o incluso reemplazando el carbono con los óxidos, aunque, el cambio o modificación del soporte también se hace con la finalidad de aumentar la estabilidad y durabilidad del catalizador (24-27, 30). El efecto de los óxidos sobre la actividad catalítica, tiene la misma finalidad que añadir un segundo metal: alterar las propiedades quimisorptivas debido a la interacción metal-soporte y/o hacer más reactiva la superficie, como en el efecto bifuncional.

Mucha atención se ha puesto en el TiO_2 ya que presenta propiedades deseables entre las que se encuentran: alta durabilidad, resistencia mecánica, estabilidad en medios ácidos y básicos, su bajo costo de producción y evita la agregación de las nanopartículas del catalizador otorgándole mayor estabilidad [24-31]. Sin embargo, tiene las desventajas de presentar un área superficial y conductividad eléctrica bajas, aunque existe la posibilidad de superarlas recurriendo a la manipulación de su estructura cristalina y nanoestructura. Además, en el caso del TiO_2 , parece se puede tener tanto el efecto bifuncional como el electrónico, ya que algunos autores proponen basándose en la teoría de Brewer (la cual también ha sido utilizada para explicar el efecto electrónico de los catalizadores bimetalicos), que el TiO_2 al ser un compuesto deficiente de electrones d (hipo-d) y la fase metálica rica en electrones d (híper-d) se establece una interacción fuerte metal-soporte (IFMS) la cual cambia las propiedades electrónicas de la superficie, haciendo más difícil la quimisorción del CO lo que resulta en una mayor tolerancia a éste [32-36]. Para que ocurra la IFMS, el TiO_2 debe ser una fase de Magnelli, lo cual se puede conseguir si el óxido posee una estructura no estequiométrica mediante la reducción del "bulk", convirtiendo al TiO_2 en una fase semiconductor o metálica, siendo común que el TiO_2 presente este efecto de interacción fuerte cuando se usa como soporte con metales de transición. También cuando el TiO_2 (en forma de rutilo) es usado como soporte con metales de transición (particularmente el Pt), a altas temperaturas o en atmósferas reductoras puede sufrir reacciones en la interfase metal-soporte, lo que además de cambiar las propiedades catalíticas de la superficie, modifica su resistencia al crecimiento del cristal. Por otro lado, algunos autores sostienen que la mayor actividad del TiO_2 se debe a su capacidad de activar moléculas de agua a potenciales bajos, siendo encontrados por IR dos tipos de OH adsorbidos en superficies (110) del TiO_2 , por ello, atribuyen la mayor actividad catalítica a una mayor reactividad de la superficie por un incremento en el efecto spill-over. Sin embargo, se ha encontrado también que superficies (110) de TiO_2 con defectos de vacancias de O pueden adsorber al CO y en superficies (110) y (441) puede adsorber disociativamente al metanol para formar metóxido, por lo que es posible actúe como fase cocatalítica, incrementando también el spill-over [25, 26, 28, 30, 36].

Esto lleva a pensar, que dependiendo de la estructura del TiO_2 se puede tener uno o ambos efectos, ya que se pueden conseguir nanoestructuras de óxidos no estequiométricos, pero a su vez, dependiendo de la nanoestructura que se tenga, puede haber un cambio en el número de átomos de Ti en la superficie, lo que cambiaría el número de especies hidroxiladas que se pueden generar y que contribuyen al mecanismo bifuncional o incluso contribuir con la adsorción de CO si hay vacancias de O en la superficie.

Sin embargo, en la revisión de la bibliografía realizada no se encontró un estudio comparativo entre diferentes nanoestructuras de TiO_2 y tampoco se encontró un trabajo que haga análisis estadístico para fundamentar sus conclusiones, por lo tanto, un trabajo que fundamente la diferencia entre catalizadores con diferentes nanoestructuras de forma estadística motiva la presente investigación. La razón para fundamentar de manera estadística las conclusiones, fue que la estadística brinda herramientas poderosas con las cuales se puede determinar la influencia de múltiples variables independientes sobre el valor de una variable dependiente con relativamente pocos datos. Así, por ejemplo, utilizando un diseño experimental factorial con 3 variables y dos niveles para cada variable, se puede inferir la forma en que éstas influyen sobre la variable dependiente realizando sólo 8 experimentos y si se obtienen réplicas de esos experimentos, el número de grados de libertad aumenta y se puede inferir tanto la importancia de cada variable independiente sobre la variable dependiente como la relevancia que tienen las interacciones de esas 3 variables.

Hipótesis:

La adición de diferentes nanoestructuras de TiO_2 aumentará la estabilidad y modificará la actividad catalítica del catalizador PtRu/C dependiendo de la nanoestructura usada, lo que se verificará mediante un estudio estadístico.

Objetivos:

Objetivo general:

- Evaluar la actividad de los catalizadores PtRu- TiO_2 /C en la reacción de oxidación electroquímica de metanol.

Objetivos particulares:

- Determinar el efecto en la actividad catalítica del pH y del disolvente del agente reductor al sintetizar el catalizador PtRu/C.
- Evaluar la actividad de los catalizadores PtRu/C y PtRu- TiO_2 /C sintetizados en la oxidación electroquímica de metanol por medio de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Caracterizar por medio de difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica a los catalizadores PtRu/C y PtRu- TiO_2 /C sintetizados.
- Determinar, a través de las técnicas electroquímicas si distintas nanoestructuras de TiO_2 tienen efecto en la actividad catalítica del catalizador.

Procedimiento Experimental

Tratamiento del carbón Vulcan

Se agregaron 10 g de carbón Vulcan (XC-72R) a 250 ml de una disolución 8 mol/L de H_2SO_4 + 8 mol/L de HNO_3 , la mezcla se mantuvo a condiciones de reflujo durante dos horas. Posteriormente, la mezcla se filtró a vacío y el sólido se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH aproximado de 7 en el filtrado. El carbón tratado se secó durante 12 h para después ser molido en mortero y obtener un polvo fino.

Preparación de catalizadores PtRu/C

Se prepararon catalizadores PtRu de composición molar 1:1 (Pt:Ru) y 30 %p del contenido total del catalizador soportado en carbón Vulcan, mediante reducción química con NaBH₄. El porcentaje en peso de la fase metálica se fijó en 30% derivado de que el ensamble en una CCMD debe contener una carga de fase metálica de 1 a 2 mg/cm², si la fase metálica estuviese en menor porcentaje la cantidad de catalizador que se debería usar sería mayor, causando un grosor mayor del ensamble y con ello una alta resistencia en el ensamble. La cantidad de catalizador que se preparó para todos los casos fue de 0.5g. Primeramente, la cantidad adecuada de carbón tratado (0.35g) se dispersó en agua con agitación mecánica por 30 minutos, posteriormente se pesaron las cantidades apropiadas de H₂PtCl₆•6H₂O (0.2623g) y de RuCl₃ (0.1219g), se disolvieron en agua por separado manteniendo agitación constante para su impregnación en el soporte. A esta disolución se le agregó NaOH 0.1 mol/L hasta obtener un pH de 12 y se adicionó gota a gota una disolución acuosa de NaBH₄ 0.1 mol/L bajo agitación mecánica. Al concluir la adición del NaBH₄ se dejó reposar la disolución por una hora, posteriormente se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del filtrado fuera aproximadamente de 7. El sólido resultante se secó en estufa a 80°C por 48 horas, siendo molido posteriormente hasta obtener un polvo fino.

Dado que las soluciones acuosas de NaBH₄ son muy inestables, se prepara la disolución en baño de hielo y se ajusta el pH de la disolución que contiene los precursores metálicos a pH básico, ya que en ese rango de pH se facilita la reducción y se estabiliza el NaBH₄. Sin embargo, hay reportes en la literatura donde no se realiza el ajuste a pH básico y se obtienen catalizadores con buena actividad catalítica. En este trabajo se realizará preliminarmente un estudio en el que se seguirá el procedimiento arriba mencionado para la preparación del catalizador pero sin ajustar el pH y además, se usará una disolución etanólica de NaBH₄ para aumentar su estabilidad. Así, se prepararon los catalizadores de la tabla 1.

Tabla 1. Catalizadores PtRu/C preparados con las diferentes condiciones experimentales y sus abreviaturas.

NaBH ₄ acuoso		NaBH ₄ etanólico	
Con ajuste de pH	Sin ajuste de pH	Con ajuste de pH	Sin ajuste de pH
PtRuC(acpH)	PtRuC(aspH)	PtRuC(ecpH)	PtRuC(espH)

Preparación de catalizadores PtRu-TiO₂/C

Se prepararon catalizadores PtRu de composición molar 1:1 (Pt:Ru) 30 %p del contenido total del catalizador soportado las carbón Vulcan mediante reducción química con NaBH₄. Cantidades adecuadas de carbón tratado y TiO₂ se mezclaron en disolución acuosa bajo agitación mecánica por 30 minutos en cantidades adecuadas para que el carbón Vulcan fuese el 60% del contenido total del catalizador y el TiO₂ el 10%. A continuación se agregaron, gota a gota, las soluciones de las sales precursoras con agitación constante y dejándose la mezcla en agitación por una hora al terminar la adición. Posteriormente se ajustó el pH a 12 agregando, gota a gota, con agitación constante, una solución de hidróxido de sodio 0.1 mol/L y se realizó la reducción de la sales agregando, en frío, gota a gota, una solución etanólica de borohidruro de sodio (NaBH₄) 0.1 mol/L. Al concluir la adición del NaBH₄ se dejó reposar la solución por una hora, se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada hasta que el pH del filtrado fuera aproximadamente de 7. El sólido

resultante se secó en estufa a 80°C por 48 horas, siendo molido posteriormente hasta obtener un polvo fino. Las distintas nanoestructuras utilizadas se resumen en la tabla 2 y se escogieron por ser nanoestructuras disponibles comercialmente.

Tabla 2. Nanoestructuras de TiO₂ utilizadas en la preparación de los catalizadores PtRu-TiO₂/C y sus abreviaturas

Nanoestructura de TiO ₂	Nomenclatura
Nanopartículas de anatasa	PtRu-Ti(NPA)/C
Nanopartículas anatasa/rutilo	PtRu-Ti(NPAR)/C
Nanopartículas	PtRu-Ti(NP)/C
Nanoalambres	PtRu-Ti(NA)/C
Nanotubos cortos	PtRu-Ti(NTC)/C
Nanotubos largos	PtRu-Ti(NTL)/C

Caracterización electroquímica

Preparación del electrodo

Se usaron electrodos de carbono vítreo los cuales se pulieron entre cada depósito de catalizador con suspensiones de alúmina con tamaños de partícula de 1, 0.3, 0.05 µm, enjuagando el electrodo con agua desionizada al terminar de pulir con cada suspensión, hasta conseguir un acabado de espejo. Al terminar el pulido, los electrodos se limpiaron con isopropanol en ultrasonido por 10 min. Para preparar el electrodo, se realizaron depósitos de 5 µL de una tinta del catalizador sobre el disco de carbono pulido. La tinta se preparó utilizando 5 mg de catalizador, 20 µL de Nafion® y 180 µL de isopropanol y homogenizando en baño ultrasónico por 15 minutos.

Oxidación de metanol en medio ácido

Para el estudio de la oxidación de metanol en medio ácido, se emplearon las técnicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría, utilizando un montaje de celda con tres electrodos. Los electrodos utilizados fueron: un electrodo de Ag/AgCl como referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de carbono vítreo con depósito de catalizador como electrodo de trabajo. Las mediciones se realizaron con un potenciostato Autolab modelo 3 utilizando el software Nova v1.9. Inicialmente se realizaron barridos de potencial en un intervalo de 0.01 a 1.1 V vs RHE a una rapidez de barrido de 50 mV/s durante 20 ciclos para activar y estabilizar la superficie del electrodo en una disolución de H₂SO₄ 0.5 mol/L, previamente desoxigenada por burbujeo de nitrógeno durante 20 minutos manteniendo una atmósfera de nitrógeno durante la CV. La caracterización de la superficie del catalizador en medio ácido se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica en la misma disolución e intervalo de potencial a 20 mV/s por cinco ciclos. Posteriormente se cambió la disolución y tras desoxigenar se realizaron tanto CVs como cronoamperometrías en H₂SO₄ 0.5 mol/L + CH₃OH 1.0 mol/L, siendo las CVs realizadas a una velocidad de barrido de 20 mV/s durante cinco ciclos en un intervalo de potencial de 0.01 a 1.1 V vs RHE y las cronoamperometrías aplicando un potencial de 0.61 V vs RHE. Los análisis se realizaron por triplicado, esto es, se emplearon tres electrodos distintos y en algunos casos se repitió la síntesis del mismo material para evaluar la reproducibilidad.

Determinación de área activa (Voltamperometrías de oxidación de CO)

La determinación del área activa se realizó mediante experimentos de adsorción y oxidación de CO, utilizando la celda de tres electrodos ya descrita. Antes de realizar la adsorción de CO, se llevan a cabo las voltamperometrías de activación en medio ácido bajo las condiciones dadas anteriormente. Posteriormente, se burbujeó CO a la disolución durante 10 minutos mientras se aplica un potencial de 0.11 V vs RHE al electrodo de trabajo para adsorber sobre la superficie del catalizador al CO burbujeado. A continuación se removió el CO disuelto en el electrolito soporte burbujeando nitrógeno durante 20 minutos manteniendo el potencial a 0.11 V vs RHE. Finalmente, se realizó una CV a una rapidez de barrido de 20mV/s en un intervalo de potencial de 0.01 a 1.1 vs RHE durante 3 ciclos para oxidar el CO adsorbido en la superficie del electrodo manteniendo una atmósfera de nitrógeno. Este experimento además aporta información sobre la actividad catalítica hacia la oxidación de CO, el intermediario más importante durante la oxidación de metanol.

Caracterización fisicoquímica de los catalizadores PtRu/C y PtRu-TiO₂/C

Para la caracterización fisicoquímica de los catalizadores, se utilizaron las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía de transmisión electrónica (MTE). La DRX se utilizó para investigar la estructura del material y obtener el tamaño promedio de cristal y MTE se utilizó para observar la morfología y homogeneidad del catalizador.

Resultados y Análisis de Resultados

Estudio electroquímico del efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica para catalizadores PtRu/C

Para evaluar correctamente los efectos de ajustar el pH y el medio de disolución del NaBH₄ sobre la actividad catalítica, se elaboró un diseño factorial 2², donde los factores son el pH y la capacidad reductora de la solución de NaBH₄ y las respuestas evaluadas los diferentes parámetros obtenidos de cada prueba electroquímica. Para fines de este trabajo, la capacidad reductora se define en términos de la estabilidad del NaBH₄ en solución, en etanol el NaBH₄ es más estable y se tendrá una mayor cantidad de éste, por lo que se espera que su capacidad para reducir a los precursores sea mayor [37-39]. El análisis del diseño y los análisis estadísticos elaborados en este trabajo se realizaron con el software Statgraphics Centurion XV. Así, en el diseño experimental se adoptan las condiciones listadas en la tabla 3:

Tabla 3. Factores experimentales y su valor en el diseño experimental

Factor	Alto	Bajo
pH	Con ajuste (1)	Sin ajuste (-1)
Capacidad reductora	Solución Etanólica (1)	Solución Acuosa (-1)

De acuerdo a las condiciones de reacción seleccionadas, el diseño esquemáticamente queda de la siguiente forma acuerdo a la tabla 4:

Tabla 4. Catalizadores preparados y su correspondencia con los diferentes factores del diseño experimental

PtRuC(acpH) (1,-1)	PtRuC(ecpH) (1,1)
PtRuC(aspH) (-1,-1)	PtRuC(espH) (-1,1)

Con el diseño factorial se puede evaluar además, el efecto que tiene la interacción capacidad reductora/pH, ya que el NaBH_4 es sensible al pH, por lo que no ajustar el pH de la mezcla precursores/soporte antes de la reducción puede disminuir la cantidad de NaBH_4 y con ello la capacidad reductora de la solución, afectando la composición del catalizador y la efectividad de éste.

Los parámetros a evaluar de las voltamperometrías de la oxidación de metanol en medio ácido, mediante el diseño factorial son la densidad de corriente de pico y el potencial de pico. Éstos son importantes, ya que la velocidad de reacción llega a su máximo en la densidad de corriente de pico, siendo el potencial de pico el potencial necesario para alcanzar dicha velocidad, por lo tanto, son deseables altas densidades de corriente de pico a potenciales bajos, porque esto significa una mayor velocidad de oxidación con un gasto menor de energía.

De las cronoamperometrías, se busca un decaimiento lento de la densidad de corriente con el tiempo, porque esto significa que la velocidad del proceso de oxidación está teniendo un mayor control difusional, mientras que un decaimiento muy rápido y pronunciado implicaría un control cinético. Al ser la oxidación del CO el paso lento de la reacción, si la velocidad de difusión de las moléculas de metanol hacia la superficie del catalizador es mayor que la de la oxidación del CO, el catalizador se envenena, es decir, no habrá sitios activos disponibles para oxidar a las nuevas moléculas que lleguen a la superficie ocasionando un decaimiento pronunciado de la densidad de corriente con el tiempo.

Para completar la evaluación de la actividad catalítica, se realizó el análisis de las voltamperometrías de oxidación de CO, siendo los parámetros a evaluar la densidad de corriente de pico, el potencial de pico y el área electroactiva. La importancia de los resultados de la voltamperometría de oxidación de CO, radica en que la mejora de la actividad catalítica está directamente relacionada con su capacidad para oxidar al CO, ya que la velocidad de reacción para la oxidación de metanol es limitada por el envenenamiento de la superficie. Como en el caso de las voltamperometrías es deseable que el potencial de pico sea bajo con altas densidades de corriente, porque eso significa que el catalizador es capaz de oxidar con mayor velocidad al CO con un menor gasto energético, resultando en un aumento global de la velocidad de reacción. Por otra parte, para el área electroactiva altos valores, implican más sitios activos para la adsorción y oxidación de metanol, haciendo más efectivo al catalizador. El conjunto de los resultados de los análisis de estas pruebas, es lo que permitirá evaluar correctamente la influencia de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica.

Resultados y análisis del diseño de experimentos

Voltamperometrías para la oxidación de metanol en medio ácido

Para poder dar explicación a lo observado en los resultados de voltamperometría de los catalizadores PtRu/C primero se explicará brevemente el voltamperograma de un electrodo de Pt en medio ácido en la figura 2a. El voltamperograma puede ser dividido en 3 zonas de acuerdo a los procesos que se dan en la superficie:

- Desorción/adsorción de hidrógeno (I): en esta región ocurren los procesos de oxidación de H_{ads} sobre la superficie del electrodo y reducción de iones H^+ presentes en la solución.

- Región de corriente constante (II): en esta región se da la orientación de los iones y dipolos en la doble capa eléctrica donde se observan procesos no farádicos.
- Oxidación y reducción de especies oxigenadas del Pt (III): región donde ocurren procesos de oxidación de Pt, disociación de H₂O y formación de especies PtO(H₂O) en el barrido anódico, mientras que en el barrido catódico ocurre la reducción de todas estas especies.

En la figura 2b y 2c, se muestran los resultados de las voltamperometrías realizadas en la experimentación previa para determinar el efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica y sólo se muestra el primer ciclo del promedio del triplicado:

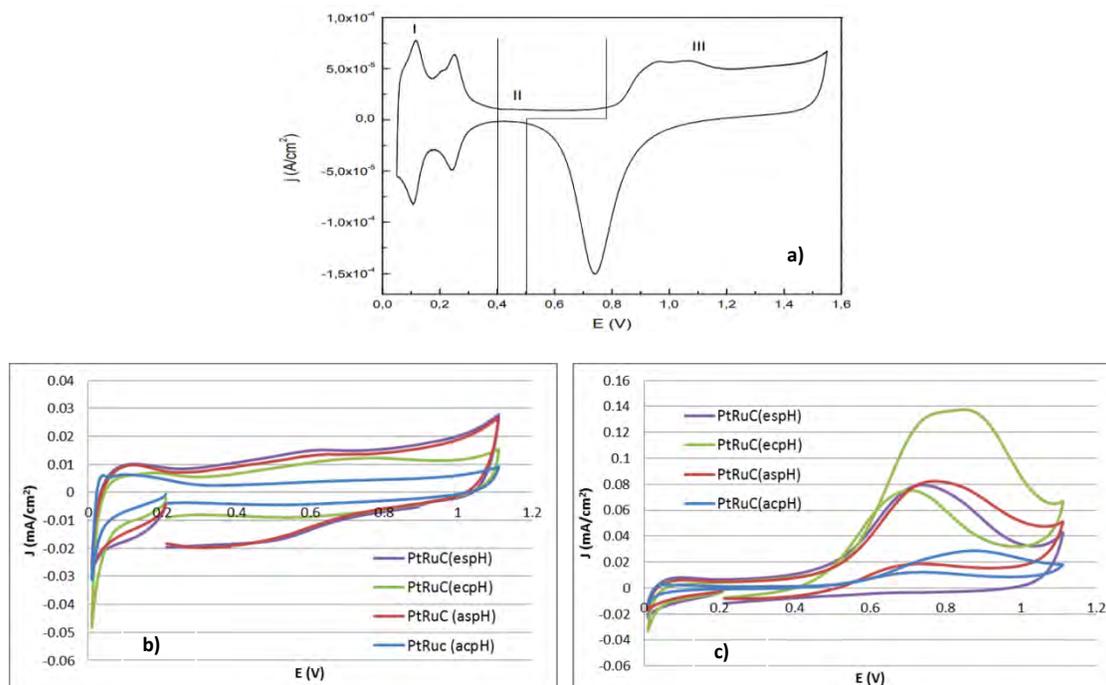


Figura 2. Voltamperograma de: a) electrodo de Pt en medio ácido; b) H₂SO₄ (0.5mol/L) a una velocidad de barrido de 20mV/s sobre los catalizadores PtRu/C, c) metanol (1 mol/L) en H₂SO₄ (0.5mol/L) a una velocidad de barrido de 20mV/s sobre los catalizadores PtRu/C

Como se puede observar, los voltamperogramas de PtRu presentan diferencias significativas respecto al de Pt, por ejemplo, las señales de los procesos de desorción/adsorción de hidrógeno casi desaparecen, la señal de reducción de los óxidos de Pt también desaparece indicando la inhibición de su formación, así como un ensanchamiento de la región de la doble capa por la presencia del carbón Vulcan como soporte.

Tanto en la figura 2b como 2c se observa que las condiciones de reacción si tienen un efecto sobre la actividad electroquímica del catalizador. En la figura 2b, se puede advertir que cuando no se tiene ajuste de pH las densidades de corriente son más altas en comparación a cuando se hace el ajuste y en los casos donde se hizo el ajuste, la densidad de corriente es más alta cuando el NaBH₄ se disuelve en etanol que cuando se disuelve en agua. Las diferencias muestran que las interfaces son diferentes entre sí, lo cual puede ser explicado si las superficies de los catalizadores son diferentes debido a las condiciones de reacción.

En la figura 2c, se pueden observar diferencias significativas entre las distintas condiciones, las cuales afectan las densidades de corriente de pico, los potenciales de pico y la forma de las mismas. La densidad de corriente de pico se obtuvo como el valor mayor de la densidad de corriente para el primer ciclo y el potencial de pico es el correspondiente a la densidad de corriente de pico. El voltamperograma de oxidación de metanol sobre el electrodo con PtRuC (ecpH) es más ancho que el resto y podría suponerse que se trata de dos picos que se superponen, en cuyo caso se tendrían dos procesos de oxidación ocurriendo en la superficie, sugiriendo la existencia de al menos dos sitios en los que la oxidación del metanol en la superficie se da por diferentes procesos. Mientras tanto, al darse el barrido en el sentido catódico, en algunos de los voltamperogramas se puede observar un pico de oxidación que pertenecería a la oxidación de intermediarios generados durante el barrido anódico. Si en los voltamperogramas no se observa este pico, significaría que no se generan los intermediarios para oxidarlos en el barrido catódico.

Para la reacción de oxidación de metanol, se observa la misma tendencia en los resultados que en la figura 2b, teniendo mayores densidades de corriente el catalizador reducido en etanol. La tabla 5 muestra los potenciales de pico y las densidades de corriente de pico de cada catalizador obtenidos de la figura 2c junto con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 5. Resumen de los resultados de las voltamperometrías de metanol en medio ácido para catalizadores PtRu/C

Catalizador	Densidad de corriente de pico (mA/cm ²)	Potencial de pico (V)
PtRuC(acpH)	0.0290 ± 9.4x10 ⁻⁴	0.8741 ± 0.02114
PtRuC(aspH)	0.0884 ± 8.6x10 ⁻⁴	0.7854 ± 0.07706
PtRuC(ecpH)	0.1383 ± 3.23x10 ⁻³	0.8098 ± 0.04342
PtRuC(espH)	0.0795 ± 6.8x10 ⁻⁴	0.7382 ± 0.00746

De la tabla 5, se puede observar que el menor potencial corresponde al catalizador PtRuC (espH), aunque la mayor densidad de corriente la tiene el PtRuC (ecpH). Al parecer, el ajuste de pH tiene un mayor efecto en los potenciales de pico que el medio de reducción, ya que los potenciales son menores para los catalizadores donde no se hace el ajuste, aunque sus densidades de corriente de pico son muy similares. En cambio cuando se hace el ajuste, los potenciales tienen valores más altos, aunque la densidad de corriente es mayor en etanol. Para determinar mejor el efecto de las condiciones, se utilizó un diagrama de Pareto, los cuales ayudan a visualizar si un factor aumenta o disminuye de manera significativa el valor de la respuesta y se muestran en las figuras 3a y 3b:

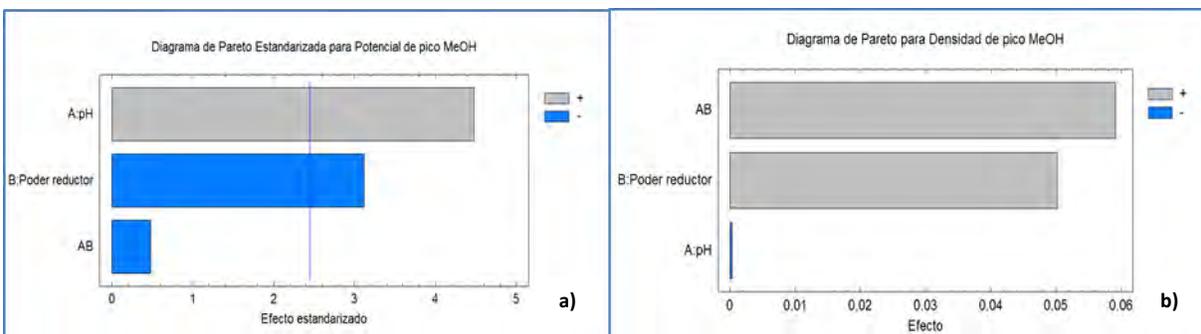


Figura 3. Diagramas de Pareto de la oxidación de metanol en medio ácido para: a) potenciales de pico; b) para densidades de corriente de pico.

De los diagramas de Pareto, se puede ver que el pH básico tiene el efecto de aumentar el valor del potencial, mientras que la capacidad reductora lo disminuye, lo que está de acuerdo con lo observado, mientras que para las densidades de corriente, la interacción entre ambos factores tiene la mayor contribución siendo la capacidad reductora el siguiente efecto mayoritario, aumentando ambos la respuesta. Como se carecen de réplicas para la densidad de corriente, no es posible saber cuáles efectos son significativos, pues se carece de grados de libertad para estimar el error, razón por la cual se elaboró un ANOVA, cuyos resultados en la tabla 6 muestran que todas las densidades de corriente de pico son diferentes, resultando en la prueba de rangos múltiples que cada catalizador es diferente de los demás como se puede ver en la tabla 7.

Tabla 6. ANOVA para las densidades de corriente de pico de oxidación de metanol utilizando catalizadores de PtRu/C

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.0180651	3	0.00602171	1927.62	0.0000
Intra grupos	0.0000249913	8	0.00000312391		
Total (Corr.)	0.0180901	11			

Tabla 7. Prueba de rangos múltiples para las densidades de corriente de pico de oxidación de metanol con catalizadores de PtRu/C

Catalizador	Casos	Media	Grupos Homogéneos
PtRu(acpH)	3	0.0289616	X
PtRu(espH)	3	0.0794691	X
PtRu(aspH)	3	0.0883945	X
PtRu(ecpH)	3	0.13834	X

Los resultados obtenidos sugieren que no ajustar el pH se favorece la reacción, lo cual puede deberse a sitios activos en los que por su estructura hay una mayor facilidad ya sea para la quimisorción del metanol o a una quimisorción más débil del CO. Las menores densidades de corriente de pico pueden deberse a que el spill-over es bajo por carecer de átomos de Ru suficientes en la superficie, también puede ser que los sitios activos sean menos favorables en la formación de la estructura cristalina.

Por otro lado, en el diagrama de Pareto para las densidades de corriente de pico la interacción (efecto que tiene el pH en la cantidad de agente reductor), así como los demás resultados, sugieren que ajustar el pH en un medio con mayor capacidad reductora da lugar a una mayor formación de sitios activos; de acuerdo a los resultados para el potencial de pico la interacción es un factor no significativo lo que parece contradecir los resultados para la densidad de corriente de pico, porque si la interacción es responsable de un mayor número de sitios activos ésta debería ser significativa para la disminución del potencial de pico, lo cual no ocurre. Sin embargo, esto puede ser más un indicativo de la formación de sitios activos en los que el spill-over depende de las condiciones de reacción, siendo los sitios más favorables para la oxidación los formados sin el ajuste de pH. En cambio, con base en los resultados del potencial de pico, los sitios activos formados con el ajuste pueden ser sitios donde es más difícil la quimisorción del metanol ya sea por proximidad entre sitios o porque la estructura electrónica de éstos hace a la quimisorción del CO más fuerte, aunque las mayores densidades de corriente de pico pueden ser por un aumento del spill-over o porque los sitios se formen en mayor número ya sea por estar favorecidos en las condiciones de reducción dadas o por la estructura cristalina. Por último, los resultados indican que ajustar el pH en un medio con baja capacidad reductora, no sólo forma sitios donde la reacción es menos favorable, también tiene la menor densidad de corriente de pico. Independientemente de esto, se puede inferir que la interacción pH/capacidad reductora es un factor importante en la formación de la superficie, siendo probable la existencia de un pH al cual se maximice el impacto de este factor sobre ambas respuestas.

Cronoamperometrías para la oxidación de metanol en medio ácido

Dados los resultados anteriores, lo siguiente sería examinar los resultados de las cronoamperometrías, para ver si hay acuerdo entre los resultados y la explicación dada. La figura 4 muestra los resultados de los promedios de los triplicados de las cronoamperometrías realizadas a los catalizadores PtRu/C para determinar el efecto de las condiciones de reacción sobre la actividad catalítica.

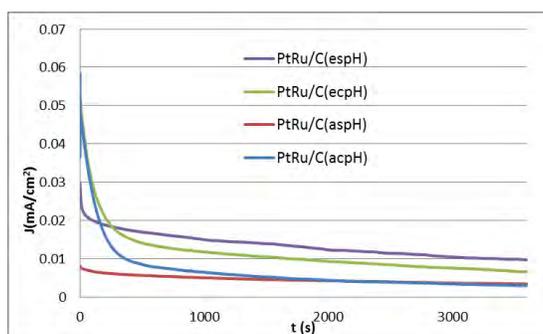


Figura 4. Cronoamperogramas de la oxidación de metanol (1mol/L) en H₂SO₄ (0.5mol/L) a un potencial de 0.61 V utilizando catalizadores de PtRu/C

Se puede observar, que en los casos donde se hizo ajuste de pH, el valor de la densidad de corriente decae de forma pronunciada a tiempos cortos, mientras que sin el ajuste, el decaimiento es menos pronunciado. Con base en lo discutido anteriormente, se puede ver que los catalizadores donde no hubo ajuste tienen una mayor tolerancia al CO, siendo indicativo de una superficie

donde éste se quimisorbe con menor fuerza, aunque por las densidades de corriente menores es posible haya menos sitios activos disponibles o un menor spill-over lo que ésta de acuerdo con lo discutido en los resultados de voltamperometría.

Por otro lado, los casos donde hubo ajuste, indican la posibilidad de que en esas superficies el CO se adsorba con mayor fuerza provocando la disminución más pronunciada. Para éstos, cuando la capacidad reductora es mayor, es posible que el número de sitios activos o el spill-over sean mayores originando las densidades de corriente mayores, mientras que cuando la capacidad reductora es menor la cantidad de sitios también o al ser sitios que favorecen menos la reacción su disponibilidad sea menor (la superficie se satura rápido de CO). En este caso, el catalizador que dio los mejores resultados fue PtRu/C (espH) siendo el que dio las mayores densidades de corriente con el decaimiento menos pronunciado.

Voltamperometría de oxidación de CO

En la figura 5 se muestran los resultados de las voltamperometrías de oxidación de CO. Las curvas mostradas fueron obtenidas calculando la diferencia entre la intensidad de corriente en los voltamperogramas de la oxidación de CO y los de la contribución capacitiva del voltamperograma en medio ácido, en función del potencial promedio y son un promedio del triplicado de las voltamperometrías de cada catalizador.

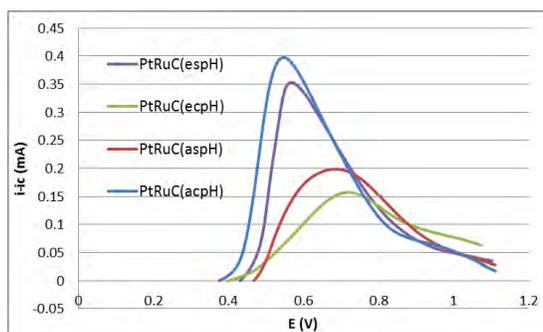


Figura 5. Voltamperogramas de la oxidación de CO en H₂SO₄ (0.5 mol/L) utilizando catalizadores de PtRu/C

En estos resultados, son deseables picos estrechos con altas intensidades de corriente, ya que eso significa que la oxidación del CO conlleva un menor gasto energético y ocurre a una mayor velocidad. Por otra parte, el área bajo la curva está relacionada con el área electroactiva y se usa para su cálculo. El área bajo la curva es el producto de la carga eléctrica y la rapidez de barrido, al dividir por la rapidez de barrido, se obtiene la carga eléctrica en la superficie, la cual, por medio de estudios de adsorción, se puede relacionar con el área del catalizador. En este caso, para la superficie de Pt se sabe que para oxidar una monocapa de CO adsorbido de un 1 cm² se requieren 420 μ C de carga [21], con lo cual se pueden calcular las áreas electroactivas de cada catalizador, cuyos valores promedio junto con sus desviaciones estándar se muestran en la tabla 8. Es importante resaltar que esta forma de calcular el área electroactiva es una aproximación, pues se está suponiendo que la adsorción del CO ocurre en una monocapa y que el Ru no adsorbe CO.

Se puede observar que en el caso de la reducción acuosa, ajustar el pH da un incremento en el área y no ajustarlo la reduce, produciéndose el efecto contrario cuando la reducción se hace en etanol, lo cual puede deberse a la interacción entre el agua y el etanol. Del diagrama de Pareto en la figura 6, se puede observar que los efectos mayoritarios son la interacción y la capacidad reductora, decreciendo ambos efectos el área electroactiva. Esto sugiere que la capacidad reductora del medio cuando se tiene una capacidad reductora baja con ajuste de pH son similares a las que hay cuando se tiene una capacidad reductora alta sin ajuste, pues ambos casos producen la mayor área, sin embargo, con base en los resultados anteriores, los sitios activos en ambas superficies deben ser diferentes, e incluso se puede pensar en una distribución y número de sitios diferente pues PtRuC(espH) tiene mayor potencial de pico para la oxidación de metanol en comparación al PtRuC(acpH), además de una tolerancia al CO diferente en las cronoamperometrías donde PtRuC(espH) tiene mayor tolerancia al CO. Lo mismo pasa para PtRuC(ecpH) y PtRuC(aspH). Como se puede ver, estos resultados son importantes puesto que pueden apoyar o refutar explicaciones previas.

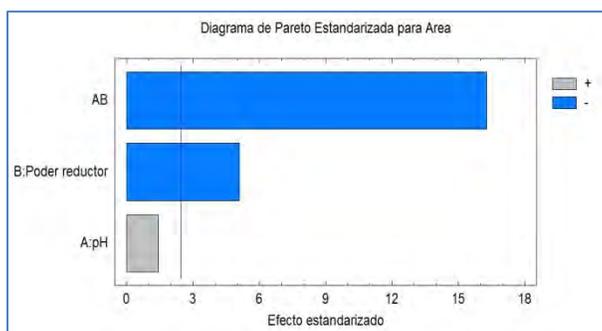


Figura 6. Diagrama de Pareto para áreas electroactivas de catalizadores de PtRu/C

Los resultados del análisis del potencial de pico y de la densidad de corriente de pico en la oxidación de CO obtenidos de la figura 5 se resumen en la tabla 8:

Tabla 8. Resumen de los resultados de las voltamperometrías de oxidación de CO para catalizadores PtRu/C

Catalizador	Intensidad de corriente de pico (mA)	Potencial de pico (V)	Área (cm ²)
PtRuC(acpH)	$0.0381 \pm 7 \times 10^{-4}$	0.5445 ± 0.00423	13.5337 ± 0.37041
PtRuC(aspH)	$0.0355 \pm 5.9 \times 10^{-4}$	0.6804 ± 0.02469	8.5977 ± 0.18289
PtRuC(ecpH)	$0.0455 \pm 3.45 \times 10^{-3}$	0.7235 ± 0.01431	7.5827 ± 0.65754
PtRuC(espH)	$0.0425 \pm 1.67 \times 10^{-3}$	0.5681 ± 0.02611	11.7126 ± 0.64834

Se puede observar que la densidad de corriente de pico es mayor en los casos donde se realiza la reducción en etanol y también cuando se ajusta el pH, sin embargo, para los potenciales de pico la relación ya no es tan sencilla, pues al aumentar el poder reductor el potencial crece si se ajusta el pH, pero si se reduce en agua el ajuste de pH tiene el efecto contrario. En las figuras 7 se encuentran los diagramas de Pareto, de la figura 7a se puede observar que para las densidades de

corriente de pico, la capacidad reductora y el pH son los efectos significativos y como se puede ver en el figura 7b, la complicación para el potencial de pico es debido a que la interacción es el efecto más significativo y tiene el efecto de aumentar la respuesta. Estos resultados indican que las condiciones de reacción tienen una fuerte influencia en la actividad catalítica y que las condiciones de mayor capacidad reductora dan en general, catalizadores más activos y con mejor tolerancia al CO. En cuanto al ajuste de pH, en general es preferible realizarlo pues aunque la reducción realizada en etanol no forma las superficies más favorables para la oxidación de CO, su efecto sobre las densidades de corriente es deseable. Por estas razones, se piensa que por tener la mayor densidad de corriente de pico, un decaimiento poco pronunciado de la densidad de corriente con el tiempo respecto a los otros catalizadores en los experimentos con metanol, el catalizador PtRu/C (ecpH) es el que tiene el mejor desempeño; aunque su área electroactiva no es la deseable y refuta la propuesta de una mayor cantidad de sitios electroactivos. Dichos sitios parecen ser los más activos por un mayor spill-over o a una quimisorción más lábil del CO, lo cual es evidente porque el valor del potencial de pico para la oxidación de CO es cercano al de la oxidación de metanol, demostrando que el paso limitante de la reacción es la oxidación del CO y los pasos de adsorción y deshidrogenación ocurren rápidamente, siendo evidente por presentar la mayor densidad de corriente de pico.

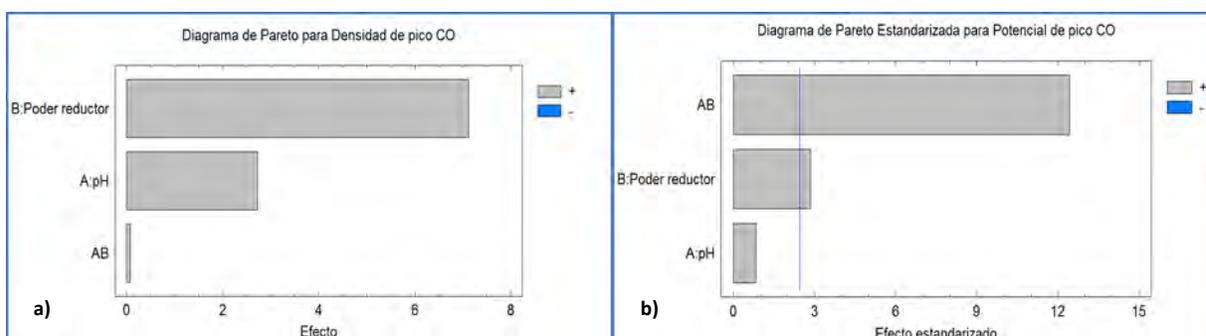


Figura 7. Diagrama de Pareto para: a) densidades de corriente de pico y b) potencial de pico para la oxidación de CO

En la tabla 9 con los valores p obtenidos del diseño para las respuestas donde se obtuvieron réplicas, para nuestro análisis si un factor es estadísticamente significativo su valor p debe ser menor a 0.05 y se encuentran resaltados. La tabla 10 es un resumen de las condiciones óptimas para cada respuesta evaluada en el diseño (donde 1 es el nivel alto de la variable y -1 el nivel bajo de acuerdo a la tabla 3), en la cual se puede apreciar que las condiciones elegidas (ajuste de pH y reducción en etanol) son las óptimas para posteriores síntesis pues aumentan la velocidad de reacción de oxidación de CO y metanol aunque no formen los sitios activos más favorables para que se den ambas reacciones.

Tabla 9. Valores p para los diferentes factores evaluados en el diseño experimental

Factor	Valores p			
	Potencial de pico MeOH	Potencial de pico CO	Densidad de corriente de pico CO	Área
pH	0.0042	0.4366	0.0370	0.1981
Capacidad reductora	0.0207	0.0293	0.0002	0.0022
Interacción	0.6499	0.0000	0.8608	0.0000

Tabla 10. Resumen de las condiciones óptimas para las respuestas evaluadas en el diseño experimental

Respuesta	Factor	
	pH	Capacidad reductora
Densidad de corriente de pico (MeOH)	1	1
Potencial de pico (MeOH)	-1	1
Área electroactiva	1	-1
Densidad de corriente de pico (CO)	1	1
Potencial de pico (CO)	1	-1

Análisis y resultados para los catalizadores PtRu-TiO₂/C

Para los resultados de los catalizadores con las diferentes nanoestructuras de TiO₂, el análisis estadístico se basó en ANOVA ya que el único factor modificado es la nanoestructura usada. De acuerdo a lo revisado en la literatura, el TiO₂ puede ser usado como el soporte, como una parte de éste o como una fase cocatalítica y se usa en un porcentaje de un 5 a un 10%p cuando se le incorpora como parte de un soporte, mientras que cuando se usa como soporte el porcentaje es alrededor del 70%p. En este caso por las cantidades añadidas y debido a la evidencia de que tiene un efecto apreciable en la actividad catalítica, se le considera más una fase cocatalítica aunque en la preparación sea incorporado como parte del soporte.

Voltamperometría de la oxidación de metanol en medio ácido

La figura 8 muestra los resultados obtenidos de las voltamperometrías realizadas para los catalizadores sintetizados con las diferentes nanoestructuras. Como anteriormente, se muestra sólo el primer ciclo de la voltamperometría promedio del triplicado:

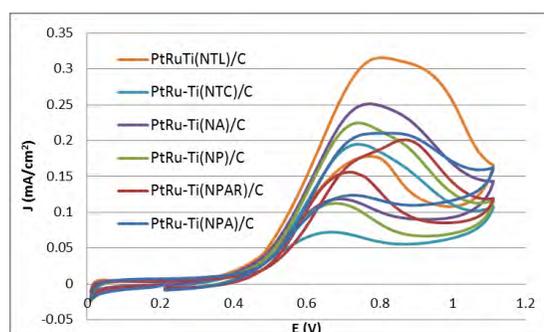


Figura 8. Voltamperogramas de la oxidación de metanol (1 mol/L) en H₂SO₄ (0.5mol/L) a una velocidad de barrido de 20mV/s utilizando los catalizadores de PtRu-TiO₂/C

Como se puede observar, las diferentes nanoestructuras tienen diferentes efectos sobre la actividad catalítica, afectando la forma y la altura de las voltamperometrías. Sin embargo, hay catalizadores con actividad similar porque los valores de potenciales de pico y densidades de corriente de pico son similares, siendo los catalizadores parecidos aquellos en los que el TiO_2 posee una nanoestructura en forma de nanopartículas. Al igual que con los catalizadores PtRu/C, algunos voltamperogramas se ensanchan y es posible que sean dos picos traslapados y que se correspondan a diferentes procesos de oxidación.

Las nanopartículas que tienen una actividad ligeramente diferente a los demás por la forma de la voltamperometría y el valor del potencial de pico es en la que las nanopartículas están compuestas por las fases anatasa y rutilo (PtRu-Ti (NPAR)/C). Al observar la voltamperometría de este catalizador se observa una señal antes del pico, la cual podría ser un primer pico de oxidación encimado con un segundo pico. Como anteriormente, se obtienen los potenciales de pico y las densidades de corriente de pico junto con sus desviaciones estándar las cuales se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Resumen de los resultados de voltamperometría

Catalizador	Densidad de corriente de pico (mA/cm^2)	Potencial de pico (V)
PtRuTi/C(NPA)	$0.2152 \pm 2.78 \times 10^{-3}$	0.8260 ± 0.07859
PtRuTi/C(NPAR)	$0.2020 \pm 2.27 \times 10^{-3}$	0.8757 ± 0.01865
PtRuTi/C(NP)	$0.2262 \pm 3.09 \times 10^{-3}$	0.7447 ± 0.02128
PtRuTi/C(NA)	$0.2516 \pm 5.75 \times 10^{-3}$	0.7829 ± 0.02506
PtRuTi/C(NTC)	$0.1958 \pm 1.24 \times 10^{-3}$	0.7463 ± 0.01832
PtRuTi/C(NTL)	$0.3506 \pm 3.09 \times 10^{-3}$	0.8358 ± 0.10014

Los valores contenidos en la tabla 11 hacen más evidente que los catalizadores con estructuras de nanopartículas tienen actividad similar, también se puede notar que los mejores resultados para la densidad de corriente de pico fueron obtenidos utilizando nanotubos largos (NTL) aunque el potencial de pico no es el más bajo. La alta densidad de corriente de pico significa que el catalizador con nanotubos largos puede oxidar al metanol a mayor velocidad que los demás, lo cual puede deberse a un incremento sustancial en el número de OH generados, es decir, se aumenta considerablemente el spill-over, también, sin ser mutuamente excluyente, puede haber una interacción fuerte entre el TiO_2 y la fase PtRu causando una quimisorción del CO más lábil facilitando la oxidación; esta misma razón puede causar los mayores valores de potencial de pico, dado que la superficie del catalizador tiene un menor potencial quimisorptivo haciendo más difícil la adsorción de metanol. El ANOVA para los potenciales de pico muestra que a pesar de las marcadas diferencias en los valores no existen diferencias estadísticamente significativas entre los catalizadores; la prueba de rangos múltiples muestra que los catalizadores se agrupan en dos grupos: en uno se encuentran las nanopartículas y los nanotubos cortos y en el segundo las nanopartículas de anatasa-rutilo, mientras que los nanoalambres, las nanopartículas de anatasa y los nanotubos largos se encuentran en ambos grupos. Los resultados del ANOVA para las

densidades de corriente de pico muestran que existen diferencias estadísticamente significativas y la prueba de rangos múltiples que todas las densidades son diferentes entre ellas.

Con base en los resultados obtenidos, es posible que nanoestructuras diferentes originen sitios con diferente capacidad para promover la reacción existiendo al menos dos sitios diferentes, explicando la formación de grupos diferentes. Para los catalizadores pertenecientes a ambos grupos, puede ser que contengan sitios similares, aunque es posible la existencia de un tercer sitio con una actividad diferente pero cuyo valor de potencial de pico es intermedio entre los dos grupos, ocasionando por propiedad transitiva la igualdad estadística entre todos los potenciales de pico, aunque haya diferencias en las comparaciones por pares. Los diferentes sitios se pueden generar por superficies con diferente spill-over debido a una falta de homogeneidad en la muestra, aunque otra explicación es que en la superficie se pueden tener diferentes orientaciones cristalográficas con diferentes propiedades quimisorptivas las cuales se ven afectadas por la interacción fase metálica-TiO₂. Como las densidades de corriente de pico de cada catalizador son diferentes, la velocidad a la que cada catalizador oxida al metanol es diferente a pesar de que no todos promueven la reacción de forma diferente, apuntando más a diferencias en la cantidad de radicales hidroxilo generados por el cambio de nanoestructura del TiO₂ que a un efecto electrónico por la interacción entre la fase metálica y el TiO₂; de haber diferencias significativas en la distribución electrónica por cambiar la nanoestructura, los potenciales de pico deberían estar agrupados de acuerdo a la nanoestructura utilizada en el catalizador. Con base en los resultados, para que haya un efecto electrónico la interacción entre la fase metálica y el óxido debería ser parecida para nanoestructuras diferentes, implicando que la distribución electrónica en distintas nanoestructuras es similar para así explicar los dos grupos de potenciales, lo cual es poco probable; aun pensando en un tercer tipo de sitio activo con actividad intermedia entre dos grupos de potenciales de pico, sigue siendo necesario que la interacción fase metálica-óxido sea la misma para tres nanoestructuras diferentes. Tomando esto en cuenta, la posibilidad de que exista un efecto electrónico influenciando la velocidad de oxidación de metanol queda descartada, aún es posible que en cierto grado se de este efecto, pero no tiene una contribución sustancial en la actividad catalítica; en cambio, la evidencia muestra que una variación en el spill-over por cambiar la nanoestructura es una mejor explicación de lo observado. Una posible sinergia entre ambos efectos también es poco probable, puesto que en dicho caso, las nanoestructuras deberían de formar cada una un grupo tanto para los potenciales de pico, como para las densidades de corriente de pico (excepto los catalizadores con nanopartículas de anatasa), ya que los sitios de cada catalizador deberían ser diferentes puesto que cada superficie tendría un spill-over diferente y el efecto electrónico causaría un valor diferente de potencial de pico para cada catalizador.

Cronoamperometrías para la oxidación de metanol en medio ácido

Los resultados del promedio del triplicado de las cronoamperometrías se muestran en la figura 9. Como se puede observar, las diferentes nanoestructuras de TiO₂ tienen diferentes efectos sobre la actividad catalítica, siendo los nanotubos largos el catalizador con mayor tolerancia al CO, aunque algunas tienen efectos similares como los nanotubos cortos, las nanopartículas de anatasa-rutilo y

nanopartículas, mientras que los catalizadores con nanopartículas de anatasa y nanoalambres muestran la menor tolerancia.

Esto apoya lo dicho anteriormente de que las diferentes nanoestructuras pueden tener diferente spill-over por una cantidad diferente de sitios oxofílicos. Como el spill-over es diferente para cada catalizador, la capacidad de cada superficie para oxidar el CO es diferente y por lo tanto el proceso de oxidación de metanol tiene velocidades diferentes reflejándose en las diferencias de las cronoamperometrías.

Las diferencias entre los diferentes catalizadores no coinciden del todo con los resultados de las voltamperometrías, lo cual es de esperarse debido a que las cronoamperometrías se realizan a un potencial menor que el potencial de pico, por lo que la actividad de los catalizadores no es la misma que la actividad reflejada en las voltamperometrías.

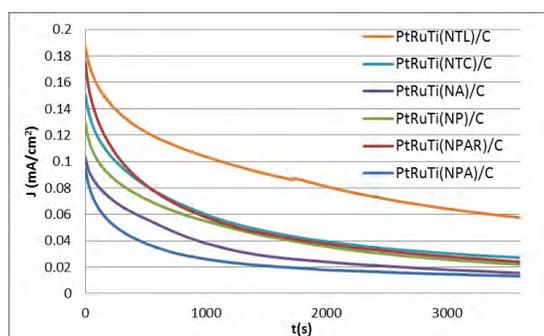


Figura 9. Cronoamperogramas de la oxidación de metanol (1 mol/L) en H_2SO_4 (0.5 mol/L) a un potencial de 0.61 V utilizando los catalizadores de PtRu-TiO₂/C

Voltamperometría de oxidación de CO

Los resultados de la voltamperometría de oxidación de CO se muestran en la figura 10 y los resultados de densidad de corriente de pico, potencial de pico y área electroactiva se resumen en la tabla 12. El catalizador con nanotubos largos posee la mayor actividad, pues dio el pico menos ancho y de mayor altura con el menor valor de potencial de pico. La menor actividad fue para el catalizador con nanopartículas de anatasa-rutilo, pues presentó la menor densidad de corriente de pico y el pico fue ancho, indicando que la oxidación del CO se dio en un intervalo de potencial amplio, es decir, la oxidación requirió mayor energía para completarse. Al comparar estos resultados con los de las voltamperometrías de oxidación de metanol, se aprecia que la actividad fue similar para ambos casos; las diferencias se dieron para los catalizadores con nanotubos cortos y nanopartículas. En el caso de nanopartículas, cuando se oxida al CO, se tiene un pico de menor potencial al del resto, aunque es un pico que se alarga a valores altos de potencial y está entre los que tienen menor densidad de corriente de pico, el hecho de que pueda oxidar al CO a un potencial menor puede ser la razón de que presente una actividad de oxidación de metanol mayor que el catalizador de nanotubos cortos, lo que explica las diferencias entre los resultados para la oxidación de metanol y los de CO.

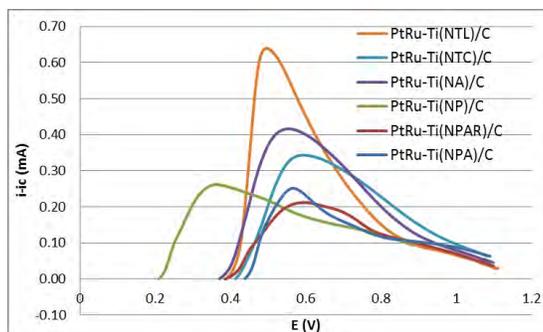


Figura 10. Voltamperogramas de la oxidación de CO en H₂SO₄ (0.5mol/L) a una velocidad de barrido de 20mV/s utilizando los catalizadores de PtRu-TiO₂/C

De los resultados para el área electroactiva, se observa que el catalizador con mayor área electroactiva es el que utiliza nanotubos largos de acuerdo a lo resumido en la tabla 12, lo cual complementa la explicación de su mayor actividad. También complementa la explicación de la actividad de los demás catalizadores; para el caso de las nanopartículas de anatasa y nanopartículas de anatasa-rutilo tienen la misma área electroactiva, lo que explica su similar actividad para oxidar tanto metanol como CO, reforzando la hipótesis de que diferentes nanoestructuras dan diferente spill-over. Aunque no siempre los catalizadores con la mayor área electroactiva dan los catalizadores con mayor actividad, indicando que no todas las nanoestructuras tienen la misma capacidad para oxidar metanol o CO, por ejemplo, las nanopartículas de anatasa-rutilo tienen una de las áreas más pequeñas, sin embargo, las cronoamperometrías muestran que es uno de los catalizadores más tolerantes al CO, lo que significa que el área electroactiva no es un parámetro que defina la actividad de un catalizador, pues la capacidad de oxidar a una especie y difundirla desde el electrodo depende de más que el área electroactiva [23].

Los ANOVA para la oxidación de CO muestran que los potenciales de pico son estadísticamente diferentes, dividiéndose en dos grupos diferentes; las densidades de corriente de pico no presentan diferencias estadísticamente significativas y también se dividen en dos grupos. Estos resultados dan soporte a que existen al menos dos sitios activos diferentes, aunque los miembros de los grupos para la oxidación de CO y de metanol no son exactamente iguales, si tienen integrantes en común, indicando que la actividad para oxidar a cada especie es diferente como debería de ser esperado y respaldado por los resultados de densidad de corriente de pico, los cuales muestran que aunque haya diferencias en la velocidad de oxidación de metanol, al oxidar el CO todos los catalizadores muestran una actividad similar.

Tabla 12. Resumen de los resultados de las voltamperometrías de oxidación de CO para catalizadores PtRu-Ti/C

Catalizador	Densidad de Corriente de pico (mA/cm ²)	Potencial de pico (V)	Área (cm ²)
PtRuTi/C(NPA)	0.0409 ± 4.03x10 ⁻³	0.5738 ± 0.02238	10.5119 ± 0.89662
PtRuTi/C(NPAR)	0.0413 ± 2.79x10 ⁻³	0.6340 ± 0.04792	10.4039 ± 0.16107
PtRuTi/C(NP)	0.0407 ± 1.35x10 ⁻³	0.6177 ± 0.05098	13.9750 ± 0.48956
PtRuTi/C(NA)	0.0342 ± 2.19x10 ⁻³	0.5868 ± 0.04933	18.5137 ± 0.46243
PtRuTi/C(NTC)	0.0336 ± 6.5x10 ⁻⁴	0.6112 ± 0.05249	16.1997 ± 0.86357
PtRuTi/C(NTL)	0.0394 ± 6.82x10 ⁻⁴	0.5022 ± 0.01410	20.3582 ± 0.32535

Las áreas electroactivas apuntan a que diferentes actividades se deben a diferentes nanoestructuras y refuerza lo expuesto de que diferentes nanoestructuras dan diferente spill-over.

Estudio de reproducibilidad

Debido a que el catalizador PtRu-Ti/C(NTL) presenta la mejor actividad catalítica se escogió para elaborar réplicas. Al realizar el análisis de las réplicas se puede observar que los resultados obtenidos no pudieron ser replicados totalmente; sin embargo el ANOVA realizado sobre los potenciales de oxidación de metanol muestra que no hay diferencias significativas entre las réplicas, las cuales forman un solo grupo. Por otro lado, al realizarlo para las densidades de corriente de pico muestran que los catalizadores son diferentes. Esta discrepancia muestra que la misma nanoestructura tiene el mismo efecto sobre el potencial de pico, aunque eso no garantizó el mismo efecto sobre la densidad de corriente de pico eso puede deberse a diferencias en el área del electrodo, ya que mientras el potencial es una propiedad intensiva la densidad de corriente es una propiedad extensiva.

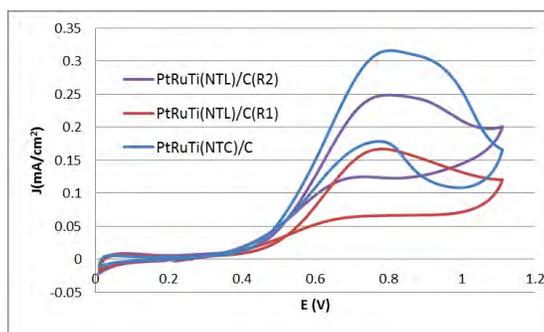


Figura 11. Voltamperogramas de la oxidación de metanol (1 mol/L) en H₂SO₄ (0.5 mol/L) a una velocidad de barrido de 20 mV/s utilizando las réplicas del catalizador PtRu-Ti(NTL)/C

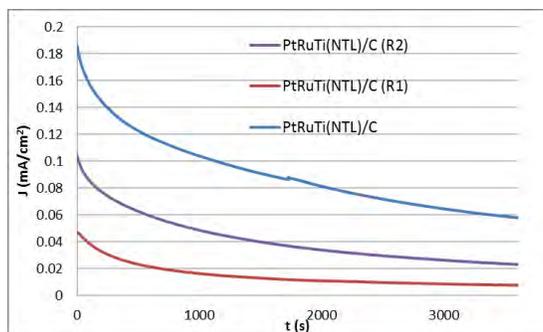


Figura 12. Cronoamperogramas de la oxidación de metanol (1 mol/L) en H₂SO₄ (0.5 mol/L) a una velocidad de barrido de 0.61 V utilizando las réplicas del catalizador PtRu-Ti(NTL)/C

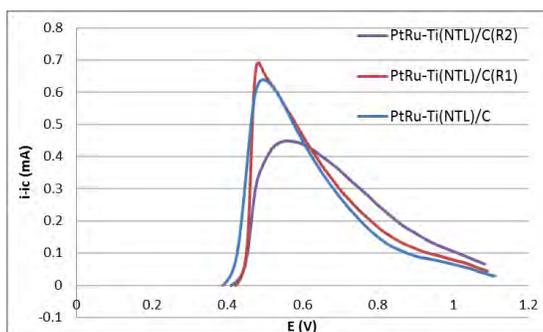


Figura 13. Voltamperogramas de la oxidación de CO en H₂SO₄ (0.5 mol/L) a una velocidad de barrido de 20 mV/s de las utilizando las réplicas del catalizador PtRu-Ti(NTL)/C

Tabla 13. Resumen de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las réplicas del catalizador PtRu-Ti(NTL)/C

Catalizador	Densidad de corriente de pico para MeOH (mA/cm ²)	Potencial de pico para MeOH (V)	Densidad de corriente de pico para CO (mA/cm ²)	Potencial de pico para CO (V)	Área electroactiva (cm ²)
PtRuTi/C(NTL)	0.3506±3.09x10 ⁻³	0.8358±0.10014	0.0394±6.82x10 ⁻³	0.5022±0.01410	20.3582 ± 0.32535
PtRuTi/C(NTL)(R1)	0.1670±2.47x10 ⁻³	0.7829±0.0123	0.0208±3.21x10 ⁻³	0.5738±0.02238	20.8913 ± 0.79203
PtRuTi/C(NTL)(R2)	0.2488±4.9x10 ⁻³	0.8374±0.05920	0.0333±1.25x10 ⁻³	0.5485±0.01715	20.3593 ± 0.68005

Al analizar las réplicas del catalizador con nanotubos largos, se puede observar que la actividad para la oxidación de CO fue similar para el primer catalizador sintetizado y la réplica R1, aunque la réplica 2 tuvo una altura menor. Los ANOVA para las densidades de corriente de pico y los potenciales de pico de oxidación de CO muestran que existe una diferencia estadísticamente significativa entre las réplicas; utilizando las pruebas de rangos múltiples se observa que para ambos parámetros se forman dos grupos diferentes. Para la densidad de corriente de pico, la prueba de rangos múltiples muestra que la primera réplica (PtRuTi/C(NTL)(R1)) es diferente de las otras dos; por otro lado, para los potenciales de pico, el catalizador PtRuTi/C(NTL) es el que es diferente, mostrando que es difícil reproducir la síntesis de un catalizador.

Estas diferencias deben estar relacionadas con la forma de preparación del catalizador y del electrodo. Uno de los problemas más recurrentes en la preparación de un catalizador es su homogeneidad por lo que es posible que estos materiales tengan baja homogeneidad lo que explique las diferencias observadas.

Análisis y resultados de difracción de rayos X y microscopía de transmisión electrónica

Los difractogramas para todos los catalizadores sintetizados se muestran en dos comparativas diferentes: una donde se compara a los catalizadores de la experimentación previa en la figura 14 y una donde se compara los catalizadores con las diferentes nanoestructuras de dióxido de titanio en la figura 15. En ambas se puede observar que se forma la red de platino por los picos de difracción en aproximadamente 40°, 46° y 67.5°, correspondientes a los planos (111), (200) y (220) respectivamente [40, 41], por lo tanto, se tiene que la fase metálica es una red de platino con átomos de rutenio sustituyendo átomos de platino en la red deformándola debido a que el rutenio tiene un menor tamaño que el platino, lo cual se puede confirmar con el parámetro de red calculado utilizando el pico (220), el cual es menor a 0.39155 que es el valor reportado para Pt/C [40] y cuyos resultados se muestran en la tabla 14. Se utiliza el pico (220) pues éste no tiene interferencias de los picos del carbón Vulcan y puede ser usado para evaluar el tamaño de cristal y el grado de deformación de la red [41]. El parámetro de red fue calculado utilizando la siguiente ecuación.

$$a_{fcc} = (\sqrt{2})(\lambda)/\sin \theta$$

En esta ecuación, λ es la longitud de onda de la fuente utilizada en los experimentos de difracción y θ el ángulo en radianes del máximo del pico (220).

El pico en 25° de la figura 14 corresponde al carbón Vulcan del soporte y los que aparecen alrededor de 25° en la figura 15 son picos del TiO₂ que se superponen con los del Vulcan. Como en el intervalo 40°-67.5° se tienen los mismos picos en todos los difractogramas, la fase metálica de los catalizadores es la misma en todos, aunque el parámetro de red es diferente apuntando a que la deformación de la red por la inclusión de los átomos de rutenio es diferente lo cual debe ser causado por una cantidad diferente de átomos de rutenio, reforzando que los catalizadores tienen diferente spill-over y que se confirma con los valores calculados para la fracción mol superficial de rutenio, aunque dichos valores son aproximados y pueden diferir mucho de valores obtenidos por medio de otras técnicas como EDS o XPS. Los picos entre 50°-60° observados en la figura 15 corresponden a la fase anatasa del TiO₂. Estos valores fueron calculados utilizando la siguiente ecuación.

$$X_{Ru} = (a_{Pt} - a_{fcc})/k$$

Donde a_{Pt} es el parámetro de red del platino, a_{fcc} es el parámetro de red del catalizador de interés y k es una constante con un valor de 0.0124 nm (40).

Los valores del parámetro de red para las diferentes nanoestructuras de dióxido de titanio, así como los cambios en la intensidad de los picos en los difractogramas sugieren que en efecto hay una interacción metal-soporte diferente dependiendo la nanoestructura utilizada en el catalizador, por lo que aunque las pruebas electroquímicas muestran que la diferencia en la actividad catalítica se explica mejor por diferencias en el spill-over, los resultados de DRX muestran que si es posible la interacción metal-soporte y con ello la existencia de una sinergia entre un efecto electrónico por la interacción metal-soporte y cambios en el spill-over.

Al observar los difractogramas de los catalizadores con dióxido de titanio, además de la red de platino sustituida se pueden observar los picos de la fase anatasa del dióxido y para las nanopartículas de anatasa-rutilo se observan los picos de ambas fases. No se observa la presencia

de otra estructura cristalina en los difractogramas por lo que no se tiene formación de cristales de rutenio ni tampoco de una fase de Magnelli dado que su presencia se vería en los difractogramas. También utilizando el pico (220) se puede calcular un tamaño promedio de cristal de los catalizadores, obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 12 y cuyos valores apuntan a que todos los catalizadores sintetizados se tratan de nanomateriales. Para realizar el cálculo del tamaño promedio de cristal se usó la ecuación de Scherrer.

$$a_{fcc} = (0.9)(\lambda)/B\cos\theta$$

Siendo λ la longitud de onda utilizada en los experimentos de difracción, B es la altura de medio pico del pico (220) y θ el ángulo en radianes del máximo de dicho pico.

Tabla 14. Tamaños de cristal, parámetros de red y fracción de rutenio superficial, obtenidos de los resultados de DRX

Catalizador	FWHM (rad)	2 θ (°)	θ (rad)	Tamaño de cristal (nm)	a_{fcc} (nm)	X_{Ru}
PtRuC(acpH)	0.033332	68.0203	0.593589	5.018	0.3895	0.1646
PtRuC(aspH)	0.042934	68.4772	0.597576	3.906	0.3872	0.3488
PtRuC(ecpH)	0.036146	67.793	0.5916055	4.621	0.3907	0.0719
PtRuC(espH)	0.040478	68.2085	0.5952315	4.137	0.3886	0.2408
PtRuTi/C(NPA)	0.037130	67.8757	0.5923272	4.501	0.3902	0.1057
PtRuTi/C(NPAR)	0.037548	67.793	0.5916055	4.449	0.3907	0.0719
PtRuTi/C(NP)	0.026702	67.669	0.5905234	6.251	0.3913	0.0211
PtRuTi/C(NA)	0.033642	67.731	0.5910645	4.963	0.3910	0.0465
PtRuTi/C(NTC)	0.027547	67.6917	0.5907215	6.060	0.3912	0.0304
PtRuTi/C(NTL)	0.030371	67.7744	0.5914432	5.499	0.3908	0.0643

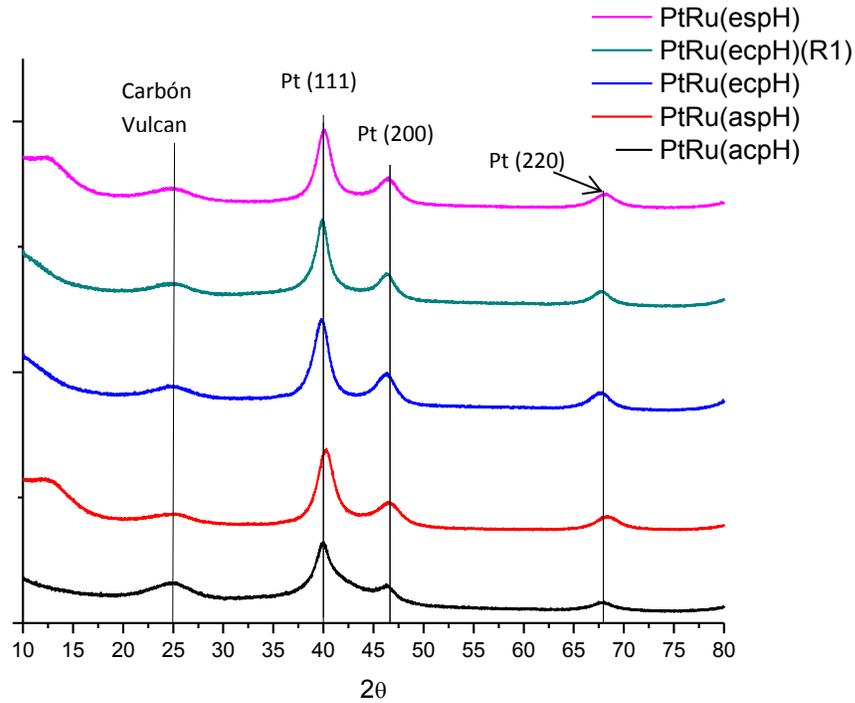


Figura 14. Comparativa de los difractogramas para los catalizadores PtRu/C

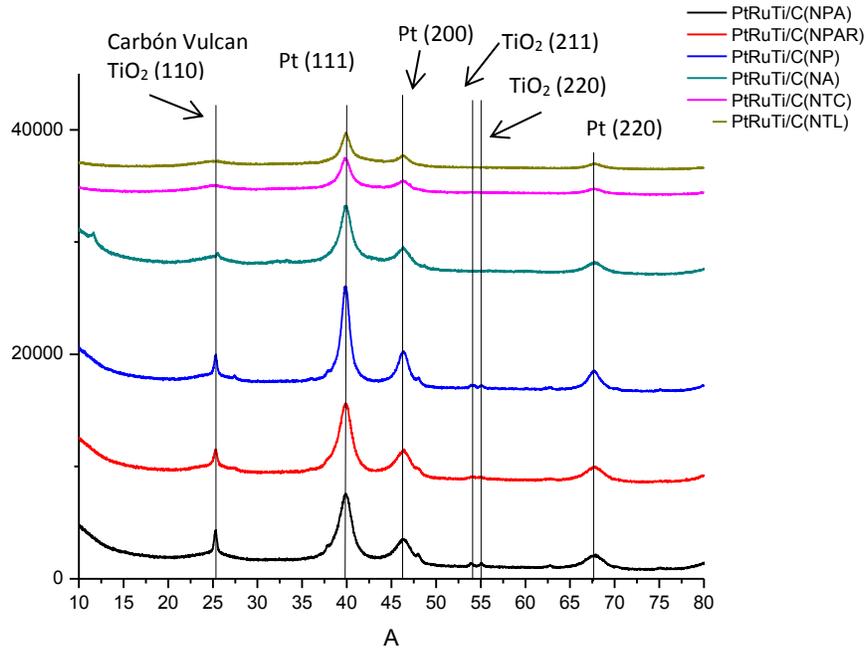


Figura 15. Comparativa de los difractogramas para los catalizadores PtRu-Ti/C

Por último, en la figura 16 se presentan micrografías de los estudios de microscopía electrónica de transmisión, las cuales corresponden a los catalizadores PtRu(acpH)/C y PtRu(ecpH)/C para observar los efectos de cambiar el medio de reducción. También se muestran micrografías de los catalizadores PtRuTi/C(NPA), PtRuTi/C(NP), PtRuTi/C(NA) y PtRuTi/C(NTL) para comparar

nanoestructuras en forma de partícula y nanoestructuras tubulares; en las imágenes se puede observar la forma y homogeneidad de los catalizadores sintetizados. En las micrografías se observa que los catalizadores tienen poca homogeneidad siendo los cristales de tamaño irregular y con zonas donde la fase metálica se concentra, también en las micrografías con mayor acercamiento se puede observar la red cristalina formada por la fase metálica y se pueden observar las nanoestructuras tanto de partícula (NPA y NP) como la estructura tubular de los nanoalambres aunque ésta última parece estar mezclada con partículas que pueden ser de carbón Vulcan o del mismo óxido y se observa que sobre ellas se tiene presencia de la fase metálica. En las micrografías presentadas no se observa la presencia de los nanotubos, observándose más bien un soporte en forma de partícula, siendo posible que el carbón enmascare a los nanotubos. La falta de homogeneidad ayuda a explicar la dificultad de reproducibilidad en la síntesis de un catalizador aunque se use la misma nanoestructura del óxido de titanio para el soporte.

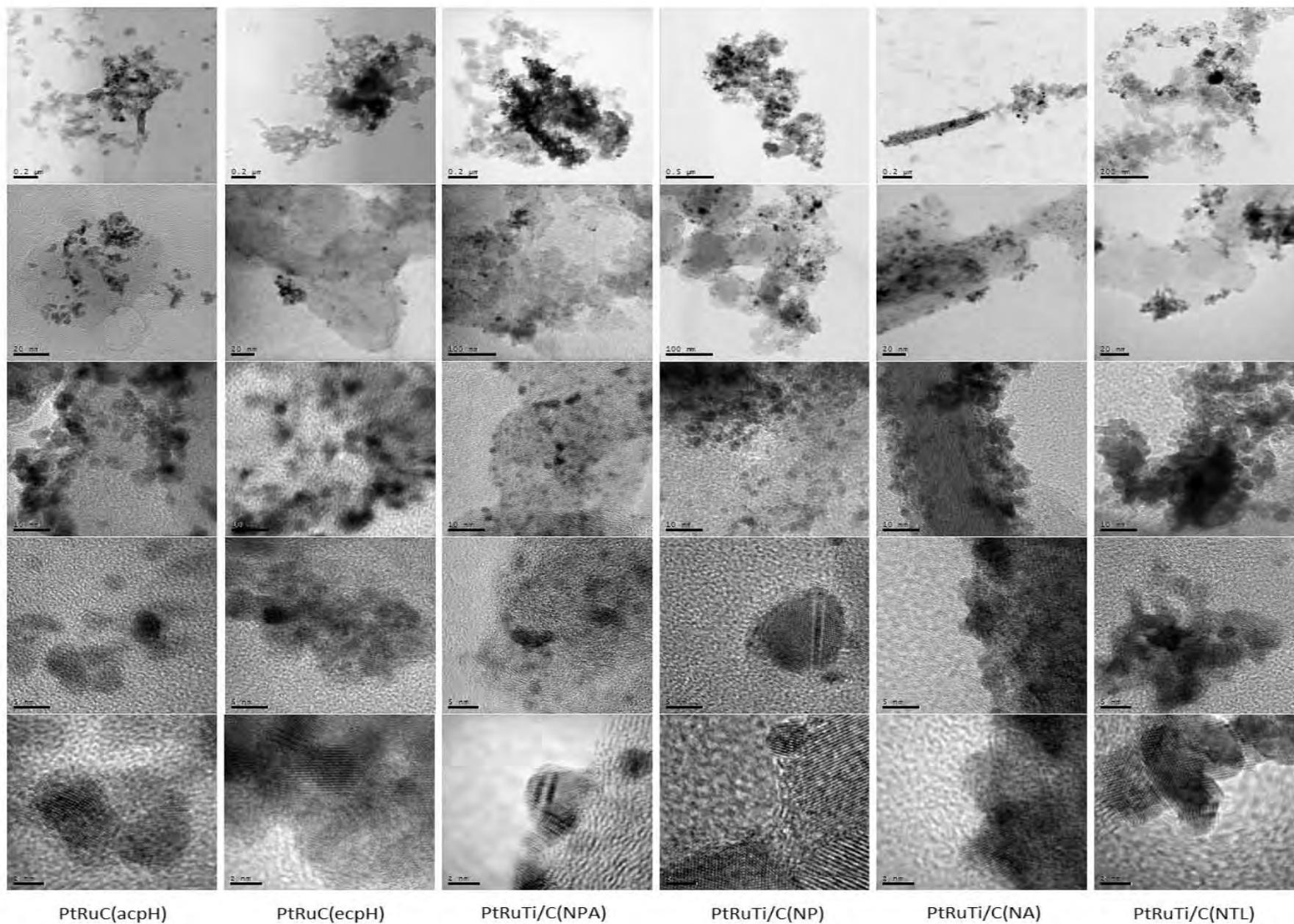


Figura 16. Micrografías de microscopía de transmisión electrónica para diferentes catalizadores

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que se logró sintetizar catalizadores PtRu/C bajo diferentes condiciones de reacción y se pudo determinar por medio de análisis estadístico el efecto de dichas condiciones sobre la actividad de los catalizadores, encontrándose que al usar NaBH₄ disuelto en etanol se obtienen los mejores resultados, se escoge realizar el ajuste y realizar la reducción con NaBH₄ etanólico.

También se cumplió el objetivo de sintetizar catalizadores PtRu-TiO₂/C utilizando diferentes nanoestructuras de dióxido de titanio y se evaluó su actividad en la oxidación de metanol, determinándose, nuevamente por medio de la evaluación estadística, que las nanoestructuras incrementan la actividad del catalizador respecto a un catalizador PtRu/C, siendo los nanotubos largos los n mayor actividad. En cuanto a la reproducibilidad, se pudo mostrar a través de las pruebas estadísticas que aunque la síntesis no pudo ser replicada totalmente si se lograron catalizadores con respuestas similares.

La caracterización fisicoquímica también se realizó, obteniéndose difractogramas que permitieron elucidar características estructurales de los catalizadores como la red cristalina y el tamaño promedio de cristal, así como sugerir la existencia de una interacción metal-soporte que conduce a una sinergia entre la interacción metal-soporte y el cambio en el spill-over dependiendo de la nanoestructura de dióxido de titanio utilizada, aunque la confirmación de esto debe hacerse por medio de otras técnicas como XPS. De las micrografías realizadas, se observó que los catalizadores son materiales poco homogéneos agrupados en cristales de diversos tamaños.

También con base en los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica y fisicoquímica, la evidencia obtenida apoya la conclusión que agregar las nanoestructuras al catalizador mejora la actividad catalítica y diferentes nanoestructuras confieren una actividad diferente al catalizador modificando la velocidad de reacción concluye finalmente por medio de la evidencia de los análisis estadísticos que la hipótesis planteada al inicio de este trabajo es correcta y que diferentes nanoestructuras confieren una actividad diferente y superior a la del catalizador PtRu/C en la reacción de oxidación de metanol.

Referencias

1. Vante, N. ; Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1b; 2003; 1°ed; Buenos Aires; 37-77.
2. Bockris, J.; Modern Electrochemistry Vol 2b; 2004, 2°ed; Neva York; 1789-1801, 1814-1839.
3. Meng-Sheng, L. et al.; Surface Science 445 (2000) 267.
4. Ishikawa, Y. et al.; Surface Science 463 (2000) 66.
5. Liao, L.W. et al.; Journal of electroanalytical chemistry 650 (2011) 233.
6. Iwasita, T.; Electrochimica Acta 47 (2002) 3663.
7. Markovic, N. et al.; Electrochimica Acta 40 (1994), 91.
8. Batista, A. et al.; Electrochemistry Communications 5 (2003) 843.
9. Batista, A. et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry 571 (2004) 273.
10. Gojkovic, Lj.S.; Journal of Electroanalytical Chemistry 573 (2004) 271.
11. Kulesza, P.J. et al; Electrochimica Acta 110 (2013) 474– 483
12. Munk, J. et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry 401 (1996) 215.
13. Liu, H. et al; Journal of power sources 155 (2006) 95.
14. Chen, A., Holt-Hindle, P.; Chemical Review 110 (2010) 3767.
15. Velázquez-Palenzuela, A. et al. ;Journal of Power Sources 196 (2011) 3503
16. Roth, C. et al.; Langmuir 24 (2008) 2191.
17. Kauranen, P.S. et al.; Journal of Electroanalytical Chemistry 404 (1996) 1.
18. Y. Tang et al.; Journal of Power Sources 162 (2006) 124.
19. Liao, M.-S., et al.; Surface Science 445 (2000) 267.
20. Aicheng, C., Peter Holt-Hindle, P.; Chem. Rev. 110 (2010) 3767
21. Maillard, F., et al.; Electrochimica Acta 53 (2007) 811.
22. Chen, Y. et al.; Journal of Power Sources 161 (2006).
23. Sun, Y.-P., et al.; Journal of Power Sources 195 (2010) 1
24. Shaddad, M.N., et al.; Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 8, 2013
25. Macak, J.M., et al.; Electrochemistry Communications 7 (2005) 1417
26. Hasa, B., et al.; International journal of hydrogen energy 3 8 (2013) 15395
27. Song, H. et al.; Electrochemistry Communications 9 (2007) 1416
28. He, D. et al.; Electrochemistry Communications 9 (2007) 2467
29. F.M.B. Hassan, F.M.B, et al.; Journal of Power Sources 195 (2010) 5889
30. Yuan, H. et al.; Journal of Power Sources 188 (2009) 8
31. Park, K.-W. et al.; Journal of Industrial and Engineering Chemistry 17 (2011) 696
32. S.G., Neophytides et al.; J. Phys. Chem. B 110 (2006) 3030
33. Jaksic, M.M.; International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 559
34. Neophytides, S.G., et al.; International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 131
35. Neophytides, S.G., et al.; International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 393
36. Jaksic, J.M., et al.; Electrochimica Acta 53 (2007) 349
37. Lo, C.F. Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 5478
38. Martelli, P., et al; Phys. Chem. C 114 (2010) 7173
39. Minkina, V.G., et al; International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 3313.
40. Guo, J.W., et al.; Electrochimica Acta 51 (2005) 754
41. Radmilovic, V., et al; Journal of Catalysis 154 (1995) 98