



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



TESIS

EFFECTO SINÉRGICO DE LAS ALEACIONES TERNARIAS $PtNiCo$ y $PtPdCo$ EN
LA REACCIÓN DE ALCOHOL DIRECTO

Que para obtener el grado de:
Doctora en Ciencias de la Ingeniería

Presenta:
M.C.I. Dalia Nallely Vázquez Castillo
D12071633
No. CVU CONAHCYT
930446

Director de Tesis
Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja
No. CVU CONAHCYT 230059

Co-director de Tesis
Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo



Educación
Secretaría de Educación Pública



INSTITUTO TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO



Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, 01/Septiembre/2025

Oficio No. U10.055/2025

ASUNTO: Autorización de Impresión

C. DALIA NALLELY VÁZQUEZ CASTILLO
No. DE CONTROL D12071633
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DRA. SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIO:	DR. MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO
VOCAL 1:	DRA. AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA
VOCAL 2:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
VOCAL 3:	DRA. ANA LIDIA MARTÍNEZ SALAZAR
SUPLENTE:	DR. LUIS FORTINO CISNEROS SINENCIO

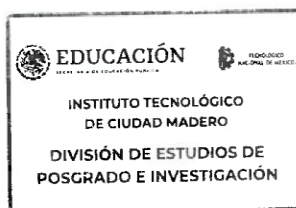
Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"EFECTO SINÉRGICO DE LAS ALEACIONES TERNARIAS PtNiCo y PtPdCo
EN LA REACCIÓN DE ALCOHOL DIRECTO "**

Es muy satisfactorio para esta División compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
Excelencia en Educación Tecnológica®
"Por Mi Patria y Por Mi Bien" ®


RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



ccp. Archivo
RCG/NRV/jar



2025
Año de
La Mujer
Indígena

Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx www.tecnm.mx
www.cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

A Dios, por su guía y fortaleza en cada paso de este camino, y a mi familia por su amor incondicional y apoyo, que ha sido el impulso y la inspiración para alcanzar esta meta.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, la Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja, por estar siempre disponible para orientarme y brindarme su apoyo en cualquier situación; el Dr Miguel Antonio Domínguez Crespo, por su paciencia y disposición para resolver dudas; y el Dr. Ulises Páramo García, por su ayuda y respaldo en todo lo que fue necesario.

Al Dr. Luis Fortino Cisneros, la Dra. Ana Lidia Martínez Salazar, la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta, la Dra. Araceli Ezeta Mejía, la Dra. Diana Palma Ramírez y al resto de mis maestros, por sus enseñanzas, dedicación y por acompañarme en esta etapa académica, compartiendo su conocimiento y experiencia.

A mis compañeras Rocío, Ángeles, Briseida y a todas aquellas personas que, de una u otra manera, contribuyeron a que esta experiencia fuera enriquecedora y significativa.

A mi familia, por su amor incondicional, apoyo constante y por ser mi mayor motivación para continuar en los momentos más difíciles. A mis amigos, quienes con su compañía y palabras hicieron más ligero y amenos este trayecto.

Al Tecnológico Nacional de México (TecNM), al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) y al Consejo Tamaulipeco de Ciencia y Tecnología (SECIHTI), por el apoyo brindado a través de la beca que hizo posible la realización de este trabajo.

Finalmente, a Dios por su guía y fortaleza y a las bendiciones recibidas a lo largo de este camino.

Efecto sinérgico de las aleaciones ternarias de PtNiCo y PtPdCo en la reacción de alcohol directo

M.C. Dalia Nallely Vázquez Castillo

Resumen

Las celdas de combustible de alcohol directo (PEM) representan una alternativa eficiente a los combustibles fósiles, contribuyendo a la reducción del impacto ambiental. Los catalizadores anódicos basados en platino, aunque altamente activos, presentan limitaciones importantes debido a su elevado costo y su susceptibilidad al envenenamiento por CO, lo que ha impulsado el desarrollo de aleaciones ternarias que incorporen metales de transición para mejorar la eficiencia catalítica y reducir el contenido de metales nobles. En este trabajo se estudiaron catalizadores ternarios CoPtPd/C y PtNiCo/C, sintetizados mediante el método coloidal por desplazamiento de ligandos organometálicos, empleando hexadecilamina como estabilizante para controlar la nucleación, el crecimiento y la dispersión de las nanopartículas. La caracterización estructural y superficial se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía infrarroja (FTIR), mientras que el desempeño catalítico se evaluó mediante voltametría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados mostraron que la incorporación de cobalto en altos contenidos dentro de CoPtPd/C genera un efecto sinérgico con los metales nobles, facilitando la oxidación de intermediarios como CO_{ads} y aumentando la resistencia al envenenamiento. El catalizador Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C presentó el menor tamaño de cristalita (3.08 nm), la mayor área electroquímica activa (ECSA) y la densidad de corriente más elevada (34.09 mA/cm²). Por su parte, dentro de la serie PtNiCo/C, Pt₅₀Ni₁₀Co₄₀/C mostró el mejor desempeño, aunque inferior al observado para Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C, mientras que otras composiciones evidenciaron segregación de fases y menor estabilidad. La comparación estructural mediante DRX indicó que las aleaciones CoPtPd/C presentan una solución sólida más homogénea y una dispersión metálica más eficiente, lo que se traduce directamente en una mayor actividad catalítica y mejor tolerancia al CO respecto a PtNiCo/C. En conjunto, los resultados demuestran que la actividad y estabilidad de los catalizadores pueden optimizarse mediante la incorporación de cobalto y la formación de soluciones sólidas ternarias, logrando un desempeño superior incluso con un contenido reducido de metales nobles. Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C se identifica como la composición más prometedora para aplicaciones en celdas de combustible de alcohol directo, ofreciendo un balance favorable entre actividad, estabilidad y resistencia al envenenamiento. Estos hallazgos evidencian que es posible diseñar catalizadores

más eficientes y económicamente viables, contribuyendo al desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

Synergistic effect of ternary PtNiCo and PtPdCo alloys in the direct alcohol reaction

M.C. Dalia Nallely Vázquez Castillo

Abstract

Direct alcohol fuel cells (PEM) represent an efficient alternative to fossil fuels, contributing to the reduction of environmental impact. Platinum-based anode catalysts, although highly active, face significant limitations due to their high cost and susceptibility to CO poisoning, which has driven the development of ternary alloys incorporating transition metals to enhance catalytic efficiency while reducing noble metal content. In this work, ternary catalysts CoPtPd/C and PtNiCo/C were studied, synthesized via the colloidal method by organometallic ligand displacement, using hexadecylamine as a stabilizer to control nanoparticle nucleation, growth, and dispersion. Structural and surface characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), while catalytic performance was evaluated through cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the incorporation of cobalt at high content in CoPtPd/C generates a synergistic effect with the noble metals, facilitating the oxidation of intermediates such as CO_{ads} and increasing resistance to poisoning. The Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C catalyst exhibited the smallest crystallite size (3.08 nm), the highest electrochemically active surface area (ECSA), and the highest current density (34.09 mA/cm²). Within the PtNiCo/C series, Pt₅₀Ni₁₀Co₄₀/C demonstrated the best performance, although lower than that of Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C, while other compositions showed phase segregation and lower stability. Structural comparison by XRD indicated that CoPtPd/C alloys possess a more homogeneous solid solution and more efficient metal dispersion, directly translating into higher catalytic activity and improved CO tolerance compared to PtNiCo/C. Overall, the results demonstrate that catalyst activity and stability can be optimized through cobalt incorporation and the formation of ternary solid solutions, achieving superior performance even with reduced noble metal content. Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C is identified as the most promising composition for direct alcohol fuel cell applications, offering a favorable balance between activity, stability, and poisoning resistance. These findings highlight the possibility of designing more efficient and cost-effective catalysts, contributing to the development of sustainable energy technologies.

Índice general	Pág.
Resumen.....	vi
Abstract.....	vii
Índice tablas.....	ix
Índice figuras.....	x
Nomenclatura.....	xiv
Abreviaciones.....	xv
1 Introducción	1
1.2. Objetivo general.....	3
1.3. Objetivos específicos.....	3
1.4. Organización de la tesis.....	4
2 Marco teórico	5
2.1. Celdas de combustible.....	6
2.2. Platino.....	8
2.2.1. Platino en celdas de combustible.....	10
2.2.2. Desventajas del uso del platino en PEM.....	11
2.2.3. Aleaciones de platino para la oxidación de metanol.....	12
2.3. Nanopartículas.....	15
2.3.1. Nanopartículas metálicas.....	17
2.3.2. Síntesis de las nanopartículas.....	18
2.4. Método coloidal.....	19
2.4.1. Etapas clave del método.....	21
2.4.2. Ventajas del método.....	22
2.4.3. Comparación con otros métodos.....	23
2.5. Espectroscopía de Infrarrojo por transformada de Fourier.....	25
2.6. Difracción de rayos X.....	30
2.7. Microscopía electrónica de transmisión.....	32

2.8. Microscopía electrónica de Barrido.....	34
2.9. Espectroscopía de dispersión de energía.....	37
2.10. Espectroscopía de electrones inducidos por rayos X.....	38
2.10.1. Principios XPS.....	40
2.11. Voltametría cíclica.....	41
2.12. Cronoamperometría.....	43
2.13. Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	45
3. Estado del arte.....	51
4. Metodología.....	55
4.1. Caracterización estructural.....	57
4.1.1. Caracterización electroquímica.....	59
4.1.2. Preparación de la tinta.....	60
4.2. Síntesis de las nanopartículas.....	62
5. Resultados.....	65
5.1. FTIR.....	66
5.2. DRX.....	78
5.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	81
5.4. Pruebas electroquímicas.....	89
5.5. Segunda parte.....	90
5.6 Pruebas físicas y químicas.....	110
5.7. Pruebas electroquímicas.....	130
Conclusiones y recomendaciones.....	150
Referencias.....	250

Índice tablas

	Pág.
Tabla 2.1. Ejemplos de aleaciones con platino.....	10
Tabla 2.2. Comparación con otros métodos.....	17
Tabla 2.3. Comparación de la técnica DRX con otras técnicas.....	21
Tabla 5.1. Composición teórica de los catalizadores.....	46
Tabla 5.2. Tamaño medio de cristalita y parámetros de red.....	54
Tabla 5.4. Composición teórica de los materiales.....	66
Tabla 5.5. Área electroquímica activa de los catalizadores.....	79
Tabla 5.6. Relación I_f/I_b en KOH 1M+CH ₃ OH 2M.....	80
Tabla 5.7. Valores de ajuste obtenidos de la simulación.....	95
Tabla 5.8. Aleaciones ternarias sintetizadas.....	101
Tabla 5.9. Tamaño promedio de los cristalitos.....	111
Tabla 5.10. Relación I_f/I_b en KOH 1M CH ₂ 1M.....	118

Índice de figuras

	Pág
.Figura 2.1. Ejemplo de celda de combustible.....	4
Figura 2.2. Funcionamiento de la celda PEM.....	6
Figura 2.3. Representación del método coloidal.....	11
Figura 2.4. Diagrama general del método coloidal.....	13
Figura 2.5. Perfil de Cronoamperometría, corriente (i) vs. tiempo (s)...	24
Figura 2.6. Representación del diagrama de Nyquist.....	25
Figura 4.1. Esquema del desarrollo del proyecto.....	31
Figura 4.2. Foto de celda electroquímica.....	34
Figura 4.3. Electrodo de Calomel saturado.....	34
Figura 4.4. Precursores y estabilizante.....	37
Figura 4.5. Reacción en baño maría.....	37
Figura 4.6. Lavado con mesitileno de los materiales.....	41
Figura 5.1 Polvo resultante después del secado.....	43
Figura 5.2. Espectros de FTIR para PtPdCo.....	43
Figura 5.3. Interacción del estabilizante con las nanopartículas.....	52
Figura 5.4. Difractograma para PtPdCo/C.....	52
Figura 5.5. Deconvolución para Pd ₇₀ Pt ₁₀ Co ₂₀ /C.....	53
Figura 5.6. Deconvolución para Co ₇₀ Pt ₂₀ Pd ₁₀ /C.....	53
Figura 5.7. Deconvolución para Pt ₇₀ Co ₂₀ Pd ₁₀ /C.....	59
Figura 5.8. Micrografía para Pt ₇₀ Pd ₁₀ Co ₂₀ / C.....	60
Figura 5.10. Micrografía de Co ₇₀ Pd ₂₀ Pt ₁₀ /C.....	61
Figura 5.11 Micrografía de Co ₇₀ Pd ₂₀ Pt ₁₀ /C.....	61
Figura 5.12. Espectro XPS correspondiente a la región Co 2p de la aleación PtPdCo/C.....	66
Figura 5.13. Espectro XPS correspondiente a la región Pd 3d de la aleación PtPdCo/C.....	67
Figura 5.14. Espectro XPS correspondiente a la región O 1s de la aleación PtPdCo/C.....	68
Figura 5.15. Curva de CV del catalizador Pd ₇₀ Pt ₁₀ Ni ₂₀	74
Figura 5.16. Voltamogramas cíclicos de los catalizadores ternarios PtPdCo en KOH 1M y KOH 1M CH ₃ OH 2M.....	83

Figura 5.17. Cronoamperograma de los catalizadores sintetizados en KOH 1M + CH ₃ OH 2M.....	87
Figura 5.18. a-d. Diagramas de Nyquist de las aleaciones ternarias de PtPdCo/C a un sobrepotencial de 0.2 y 0.3.....	99
Fig. 5.19. Representación de Nyquist con su correspondiente montaje de las aleaciones PtPdCo/C.....	100
Figura 5.20. Representación de Bode con su correspondiente montaje electroquímico.....	101
Figura 5.21. Representación de Bode con su correspondiente montaje electroquímico a un potencial de 0.3 V.....	103
Figura 5.22. Se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los distintos catalizadores PtNiCo/C.....	105
Figura. 5.24. Deconvoluciones de las aleaciones ternarias de PtNiCo/C.....	110
Figura 5.25. Curva de CV del catalizador de Pt ₂₀ Ni ₁₀ Co ₇₀ en KOH	110
Figura 5.26. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₁₀ Co ₄₀ en KOH	112
Figura 5.6. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₁₀ Co ₄₀ en KOH.....	112
Figura 5.27. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₇₀ Co ₄₀ en KOH.....	113
Figura 5.28. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₁₀ Co ₄₀	115
Figura 5.29. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₄₀ Co ₁₀ en KOH 1M +CH ₃ OH 2M.....	116
Figura 5.30. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₁₀ Co ₄₀ en KOH 1M +CH ₃ OH 2M.....	116
Figura 5.31. Curva de CV del catalizador de Pt ₅₀ Ni ₁₀ Co ₄₀ en KOH 1M +CH ₃ OH 2M.....	117
Figura 5.25. Cronoamperograma de las aleaciones de PtCoNi/C.....	117

Nomenclatura

Descripción	Abreviatura
Celda de combustible de alcohol directo (Direct Alcohol Fuel Cell)	DAFC
Cronoamperometría	CA
Difracción de rayos X	DRX
Espectroscopía de impedancia electroquímica	EIS
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	XPS
Intensidad de corriente	III
Membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane)	PEM
Monóxido de carbono adsorbido sobre la superficie del catalizado	COads
Potencial eléctrico	E
Reacción de oxidación de metanol (Methanol Oxidation Reaction)	MOR
Resistencia a la transferencia de carga	R_{CT}
Voltametría cíclica	CV
Microscopía electrónica de transmisión	TEM

Abreviaturas

Descripción	Abreviatura
Amperio	A
Celda de combustible alcalina	AFC
Celda de combustible de ácido fosfórico	PAFC
Celda de combustible de alcohol directo	DAFC
Celda de combustible de carbonato fundido	MCFC
Celda de combustible de metanol directo	DMFC
Celda de combustible de óxido sólido	SOFC
Cronoamperometría	CA
Difracción de rayos X	DRX
Espectroscopía de impedancia electroquímica	EIS
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	XPS
Grado Celsius	°C
Membrana de intercambio protónico	PEM
Microscopía electrónica de transmisión	TEM
Miliamperio	Ma
Mililitro	mL
Microlitro	μL
Reacción de oxidación de metanol	MOR
Voltio	V

INTRODUCCIÓN

El sector energético constituye actualmente un desafío significativo para la sociedad, lo que ha impulsado la búsqueda de fuentes renovables como la solar, hídrica, eólica y la biomasa, para la producción de energía limpia. En este contexto, las celdas de combustible emergen como dispositivos electroquímicos capaces de generar energía sin emitir gases de efecto invernadero, ya que no requieren procesos de combustión. Por esta razón, se consideran una alternativa viable para reemplazar los combustibles fósiles, contribuyendo a un futuro energético más sostenible [1-5]. Existen diversas categorías de pilas según el tipo de electrolito utilizado, entre las que destacan las de membrana de intercambio de protones o membrana polimérica (PEM), alcalinas (AFC), de ácido fosfórico (PA), de carbonato fundido (MC) y de óxido sólido (SOFC). Entre ellas, las celdas PEM han ganado relevancia debido a su alta densidad de potencia, lo que les permite operar con una eficiencia aceptable siempre que se mantengan las condiciones óptimas para la membrana. Estas celdas emplean hidrógeno como combustible; sin embargo, los retos asociados al almacenamiento y transporte de este gas han impulsado la búsqueda de alternativas, como el uso de diferentes tipos de alcohol. En este caso, el alcohol se introduce en el ánodo, donde se disocia en protones que atraviesan la membrana y electrones que recorren un circuito externo, liberando energía. Al mismo tiempo, en el cátodo, el oxígeno reacciona con los protones y electrones, reduciéndose y generando agua como subproducto [6-15]. Además, dado su costo considerablemente más bajo en comparación con el platino, el paladio se postula como una opción viable para mejorar la reacción de oxidación del alcohol [16-24].

Investigaciones adicionales han demostrado que la aleación de paladio con metales de transición como el cobalto (Co) y el níquel (Ni) mejora la estabilidad de los catalizadores, gracias a la transferencia de electrones y la energía de enlace entre el platino y estos metales (Pt-Co, Pt-Ni). Además, se ha observado un efecto sinérgico de los óxidos e hidróxidos que pueden formarse, ya que las nanopartículas envenenadas por monóxido de carbono (CO) pueden regenerarse durante la interacción del CO con estos óxidos e hidróxidos sobre la superficie del catalizador [25 - 37]. Existen diversos métodos para la preparación de nanopartículas, y la elección de uno u otro depende de los objetivos específicos y las condiciones particulares de aplicación de los catalizadores. A lo largo de los años, se ha logrado un avance significativo en el control del tamaño, forma, estructura, dispersión y multifuncionalidad de las nanopartículas. Uno de los métodos químicos más destacados es el método coloidal, que permite un control preciso sobre la morfología del material [38 - 42]. En este estudio, se analizaron materiales de PtPdCo, previamente preparados mediante el método coloidal, utilizando técnicas estructurales y electroquímicas. Se empleó la difracción de rayos X para examinar la estructura cristalográfica, mientras que las propiedades relacionadas con los procesos de oxidación-reducción, estabilidad y transferencia de carga fueron evaluadas mediante voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. Posteriormente, se sintetizaron materiales de PtCoNi utilizando el mismo método, los cuales serán caracterizados con las mismas técnicas y comparados con los materiales previamente analizados.

Para la caracterización estructural, se utilizará difracción de rayos X (DRX) con el fin de analizar la cristalinidad de la muestra y determinar el tamaño de los cristallitos.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se empleará para evaluar el grado de dispersión de los materiales. La composición química y el estado de valencia de los elementos serán analizados mediante espectrometría fotoelectrónica de rayos X (XPS). El desempeño electroquímico en metanol se evaluará a través de voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

1.1 Objetivo General

Desarrollar aleaciones ternarias a base de platino (Pt), mediante su combinación con paladio (Pd), níquel (Ni) y cobalto (Co), con el fin de mejorar la estabilidad, el tiempo de vida útil y las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores, destinados a su aplicación en la reacción de oxidación de metanol en celdas de combustible de alcohol directo.

1.2 Objetivos Específicos

*Evaluar el rendimiento estructural, composicional y electroquímico de las aleaciones ternarias de PtPdCo y PtPdNi previamente sintetizadas, mediante técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), voltametría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

*Sintetizar aleaciones ternarias de PtNiCo empleando el método coloidal con transferencia de precursores organometálicos, controlando tamaño, forma y composición.

*Caracterizar las aleaciones de PtNiCo mediante técnicas fisicoquímicas (DRX, TEM, XPS) y electroquímicas (CV, CA, EIS), con el fin de correlacionar su estructura y composición con su desempeño electrocatalítico en la oxidación de metanol.

1.3 Organización de la tesis

El primer capítulo introduce el proyecto, explicando las razones que motivaron su desarrollo, así como el problema a resolver y una visión general de las acciones emprendidas para cumplir con los objetivos establecidos. En el capítulo 2 se presenta el marco teórico, proporcionando los conceptos generales necesarios para comprender el alcance del proyecto. El capítulo 3 aborda el estado del arte, donde se recapitulan y discuten investigaciones recientes relacionadas con el tema. En el capítulo 4 se describe la metodología empleada en el desarrollo del proyecto. El capítulo 5 presenta los resultados obtenidos, seguidos de su análisis y discusión. Finalmente, se incluyen las conclusiones, referencias y, en los anexos, los detalles adicionales del proyecto.

2.MARCO TEÓRICO

2.1 Celdas de combustible.

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía de una reacción química en energía eléctrica sin necesidad de un proceso de combustión, logrando eficiencias que oscilan entre el 35 y el 75%. Estas celdas están estrechamente vinculadas a las energías renovables, especialmente a lo que se conoce como la "economía del hidrógeno". Durante varias décadas, el desarrollo de pilas de combustible capaces de convertir hidrógeno y oxígeno en energía eléctrica, con agua como único subproducto, ha sido un área de intenso interés tanto en la electroquímica fundamental como en su aplicación práctica. En la Figura 2.1. se muestra un esquema representativo de una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM). El hidrógeno se introduce en el ánodo, donde se disocia en protones y electrones. Los protones atraviesan la membrana, mientras que los electrones generan una corriente eléctrica externa antes de reunirse con el oxígeno en el cátodo, formando agua como producto final [43- 46].

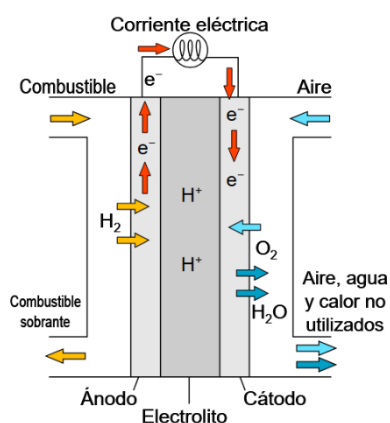


Figura 2.1. Ejemplo de celda de combustible [47].

La pila tipo PEM es una de las más sencillas conceptualmente, su funcionamiento consiste básicamente de la siguiente forma; el hidrógeno es introducido en el ánodo y en el cátodo se introduce oxígeno puro o proveniente del aire. En la Figura 2.2. pueden observarse los diferentes elementos en que se divide una pila de combustible PEM. Básicamente una unidad elemental (celda), se compone de una lámina de electrolito, dos electrodos (ánodo y cátodo), catalizador, placas bipolares y capas de difusión de gas. Su funcionamiento comienza cuando se suministra hidrógeno al ánodo y oxígeno al cátodo. Ambos gases penetran por los canales de las placas bipolares de sus respectivos electrodos, y se distribuyen a lo largo de toda su superficie a través de las capas difusión de gas.

Una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM generalmente está formado por aleaciones metálicas basadas en platino. Esta capa de catalizador está situada entre la capa de difusión de gas y el electrolito. El ánodo tiene como misión disociar la molécula de hidrógeno en protones y electrones. El catalizador catódico se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar agua como resultado [48]. En las PEMFC, la membrana es sólida y el único líquido existente en ella es el agua, producida por recombinación entre el oxígeno del cátodo y los protones y electrones procedentes del ánodo. Uno de los costes más significativos son los electrodos, donde se sitúan los catalizadores de platino.

En los últimos años se ha tratado de reducir la cantidad de platino necesaria para la reacción. Se espera que en los próximos años se sigan reduciendo estas cantidades para poder disminuir el coste global de las PEMFC y hacer viables su comercialización a gran escala.

Además de aceptar hidrógeno puro, también toleran hidrocarburos ligeros reformados desde los que se puede extraer el hidrógeno (metanol, gas natural o productos derivados del petróleo). Cuando opera con hidrocarburos reformados, el monóxido de carbono (CO) producido en el proceso debe ser eliminado ya que, al

interaccionar con los catalizadores de platino los envenena, disminuyendo drásticamente su vida útil. En el corazón de una pila de combustible como se puede observar en la Figura 2.2 se encuentra el ensamblaje ánodo/electrolito/cátodo, compuesta por la membrana de intercambio de protones, y dos electrodos (ánodo y cátodo) de difusión de gas. Normalmente, estos componentes se fabrican por separado y posteriormente se ensamblan sometiéndolos a altas presiones y temperaturas [49-52].

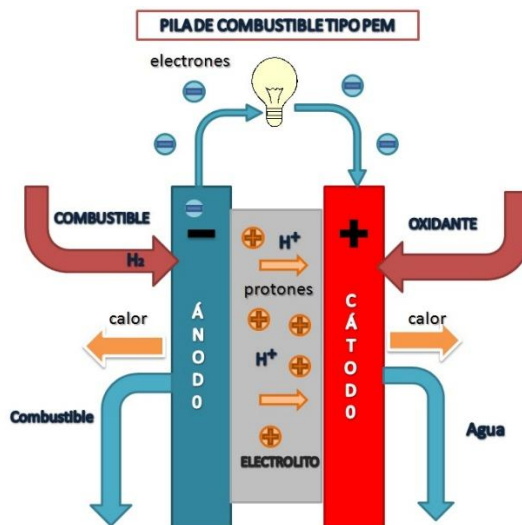


Figura 2.2. Funcionamiento de la celda PEM.

En las PEMFC, la membrana es sólida y el único líquido existente en ella es el agua, producida por recombinación entre el oxígeno del cátodo y los protones y electrones procedentes del ánodo. de la membrana disminuye en gran medida su conductividad protónica, por lo que la gestión de esta agua es fundamental para minimizar las pérdidas y en definitiva asegurar el buen funcionamiento de la pila. Uno de los costes más significativos son los electrodos, donde se sitúan los catalizadores de platino [53].

2.2. Platino

El platino es uno de los materiales clave cuyas propiedades eléctricas y térmicas se utilizan internacionalmente como base de calibración y referencia. La elección de este es consecuencia de su estabilidad e inercia y su fácil disponibilidad en alta pureza. En los últimos años se han alcanzado acuerdos internacionales que definen su resistividad y conductividad eléctricas en función de la temperatura. Los metales

del grupo del platino son todos metales nobles como consecuencia de sus altas energías de sublimación y altos potenciales de ionización [54]. Éstos son catalíticamente más activos que los metales base para muchas reacciones, pero particularmente para las reacciones de hidrogenación y oxidación.

2.2.1 Platino en celdas de combustible PEM

Las celdas de combustible PEM convierten la energía química del hidrógeno en electricidad a través de reacciones electroquímicas en presencia de un catalizador. El platino es esencial como catalizador en el ánodo y cátodo debido a su capacidad para promover las reacciones electroquímicas con bajas sobrepotenciales.

Reacciones en la Celda de Combustible PEM:

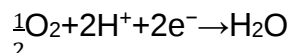
1-Reacción en el Ánodo (oxidación del hidrógeno):



-Ocurre en la superficie del catalizador de Pt.

-Se generan protones (H^+) que atraviesan la membrana y electrones (e^-) que generan corriente en un circuito externo [55-60].

2-Reacción en el Cátodo (reducción del oxígeno):



-Pt facilita la reducción del oxígeno molecular.

-La cinética de esta reacción es más lenta que la oxidación del hidrógeno, lo que justifica la necesidad de optimizar el catalizador.

2.2.2. Desventajas del uso del platino en PEM

El platino pese a ser un excelente catalizador en las celdas PEM también presenta ciertas desventajas, entre las principales se encuentran las siguientes:

-Costo elevado: Es un metal raro y costoso.

-Envenenamiento por CO: En presencia de contaminantes como CO, la actividad

del platino se reduce drásticamente.

-Baja tolerancia a alcoholes: En sistemas de celdas de combustible de metanol directo (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell), el Pt tiende a perder eficiencia debido a la adsorción de intermedios como CO.

2.2.3. Aleaciones de platino para la oxidación del metanol

Dado que el platino puro se ve afectado por la adsorción de CO, se han desarrollado aleaciones de Pt con otros metales para mejorar la actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol (MOR, Methanol Oxidation Reaction). Las aleaciones de platino se diseñan principalmente para reducir la adsorción de CO, facilitar la adsorción de CO a CO₂ y optimizar la interacción entre Pt y los reactivos. En la Tabla 2.1 se presentan algunos ejemplos de aleaciones de platino con otros elementos y sus beneficios [61-68].

Tabla 2.1. Ejemplos de aleaciones con platino

Aleación	Información sobre la aleación
Pt-Ru	Rompe enlaces CO más fácilmente mediante sitios activos de Ru que facilitan la oxidación de Co con agua.
Pt-Sn	Mejora la tolerancia al CO y promueve la adsorción de especies oxigenadas
Pt-Mo	Disminuye el sobrepotencial y mejora la estabilidad
Pt-Ni	Aumenta la actividad en la oxidación de metanol
Pt-Co	Mejora la resistencia al envenenamiento por CO y la actividad en el cátodo de PEM

2.3. Nanopartículas

Las nanopartículas (NPs) son materiales con dimensiones en el rango de 1 a 100 nm, lo que les confiere propiedades únicas debido a su alta relación superficie/volumen y efectos cuánticos. Estas características hacen que las nanopartículas se comporten de manera diferente a los materiales macroscópicos, especialmente en aspectos como reactividad química, óptica, magnética y catalítica. Las nanopartículas se pueden clasificar según su composición en [69-75]:

- Nanopartículas metálicas: Fe, Au, Ag, Pt, Pd, etc.
- Nanopartículas de óxidos metálicos: TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , Al_2O_3 .
- Nanopartículas de semiconductores: CdSe , ZnS , MoS_2 .
- Nanopartículas poliméricas: PMMA, PEG, PLA.
- Nanopartículas de carbono: grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos.

2.3.1 Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas (MNPs) están formadas por metales en estado elemental o parcialmente oxidado y presentan propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas únicas. Son de gran interés en aplicaciones como catálisis, biomedicina, sensores y energía. Entre sus principales propiedades de interés se encuentran:

Propiedades electrónicas:

- Los electrones están confinados, lo que cambia la estructura de bandas del metal.
- Aparecen efectos cuánticos cuando el tamaño de la nanopartícula es menor que la longitud de onda de los electrones libres en el metal.

Propiedades Catalíticas:

- Metales como Pt, Pd, Ru y Rh muestran alta actividad en reacciones como la oxidación de metanol y reducción de oxígeno.

-En catálisis heterogénea, las NPs metálicas proporcionan una gran cantidad de sitios activos. Propiedades Magnéticas:

-En NPs de Fe, Co y Ni, la magnetización es mayor en comparación con sus contrapartes macroscópicas debido a efectos de superficie.

-Se usan en aplicaciones biomédicas como hipertermia magnética y separación magnética [76-77].

2.3.2 Síntesis de las nanopartículas

Existen diversos métodos para la preparación de estos electrocatalizadores, que se pueden clasificar en dos grandes grupos: los métodos físicos o “top down” y los métodos químicos o “bottom up”. Los primeros, son métodos que inician con un material en bulto y lo van reduciendo hasta tener nanopartículas, como es el caso de los depósitos y crecimientos de películas, moliendas mecánicas, ablación láser, depósito en estado vapor (sputtering), entre otros. Sin embargo, con estos métodos no se tiene un control a nivel atómico y los tamaños obtenidos mediante los métodos físicos son mayores a los que se pueden alcanzar mediante métodos químicos, además de obtenerse nanopartículas de menor pureza que con los métodos químicos (a excepción de la ablación láser, que produce nanopartículas y películas altamente puras) [78]. Por otro lado, los métodos químicos se desarrollan a partir de la reacción de un precursor, presentando una reducción, nucleación inicial y crecimiento subsecuente de los núcleos formados, controlándose el tamaño y morfología de las partículas obtenidas mediante la adición de estabilizantes y/o la optimización de los parámetros de reacción [79].

Algunos métodos químicos son la reducción química, electrodeposición, reducción térmica, aleado mecánico, entre otros. Para lograr controlar el tamaño de partícula, la distribución de tamaños y el crecimiento de los núcleos, la estrategia más usada en los métodos químicos es emplear un agente estabilizante para evitar la aglomeración de las nanopartículas.

Los estabilizantes más comúnmente empleados son los surfactantes, tales como aminas, ácidos carboxílicos, fosfinas, fosfatos, fosfonatos y otros, todos ellos en disolventes de coordinación. Los metales de transición se caracterizan por tener su capa de valencia p vacía, por lo tanto, forman complejos estables necesitan

electrones cedidos o compartidos por los ligandos orgánicos. Las cetonas, por lo general aportan dos electrones, mientras que los dienos aportan 4 electrones, formando así los complejos de metales de transición [80]. Uso de precursores organometálicos. Este método consiste en remover los ligandos de un complejo organometálico bajo condiciones medias y con el mínimo de contaminantes, el mecanismo empleado en este tipo de síntesis se puede observar en la Figura 2.3 [81].

Un complejo organometálico se conforma de uno o más átomos metálicos unidos a cierto número de ligandos orgánicos; estos ligandos pueden jugar un papel auxiliar, ayudando a estabilizar las nanopartículas, o activo, pues al ser hidrogenados liberan el átomo metálico. Además, los ligandos se pueden coordinar en la superficie metálica, ejerciendo una fuerte influencia en su reactividad. El precursor ideal es olefínico o poliolefínico, que pueda ser hidrogenado para liberar el átomo metálico y un alcano; este método de síntesis tiene la ventaja de producir partículas de superficie limpia, sin oxidar. O bien, se puede emplear un precursor en el cual un gas reactivo como el CO pueda desplazar el ligando orgánico para tener un intermediario inestable, que eventualmente se condense en partículas. Sin embargo, en este caso el CO puede permanecer en la superficie de la partícula y alterar su reactividad química [82].

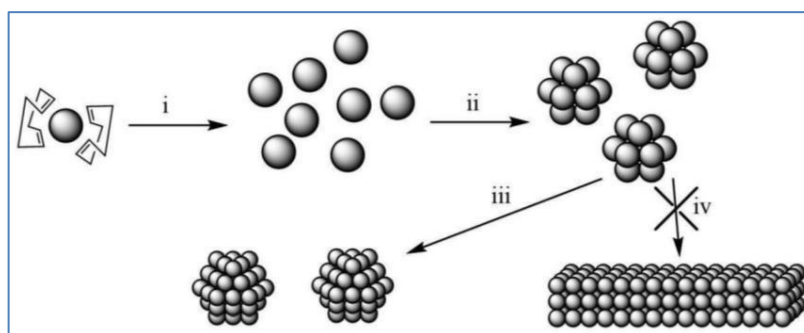


Figura 2.3. Representación del método para la síntesis de nanopartículas metálicas

. Método coloidal por desplazamiento de ligandos organometálicos

El método coloidal por desplazamiento de ligandos organometálicos es una estrategia utilizada para sintetizar nanopartículas metálicas (NPs) mediante la modificación controlada de la superficie de precursores organometálicos. Este método permite obtener NPs bien dispersas con un control preciso sobre su tamaño, composición y funcionalización superficial. El proceso se basa en la sustitución de ligandos en complejos organometálicos solubles por agentes estabilizantes adecuados en medios coloidales. Se pueden emplear solventes orgánicos o acuosos, dependiendo de los ligandos y metales utilizados. En la Figura 2.4 se muestra el diagrama general del método coloidal [83-85].

2.4.1 Etapas Claves del Método

Selección del precursor organometálico:

Se utilizan complejos organometálicos solubles con ligandos como carbonilos, fosfinas o alquilos. Ejemplos:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ (pentacarbonilo de hierro)

$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ (tetrafenilfosfina de platino)

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (dodecacarbonilo de rutenio)

Adición del Desplazador de Ligandos:

-Se introduce un agente estabilizante (ligandos surfactantes o polímeros) para reemplazar los ligandos originales del precursor.

-Ejemplos de estabilizantes:

Tiól (-SH), aminas (-NH₂) → Interacción fuerte con metales.

Citrato, polímeros (PVP, PEG) → Control del tamaño y dispersión.

Reducción y Formación de Nanopartículas:

- Dependiendo del precursor, puede ser necesaria una reducción química o térmica para obtener la forma metálica.
- Se utilizan agentes reductores como NaBH_4 , H_2 o CO .
- Se favorece la nucleación y crecimiento de nanopartículas, manteniendo el control del tamaño por los estabilizantes.

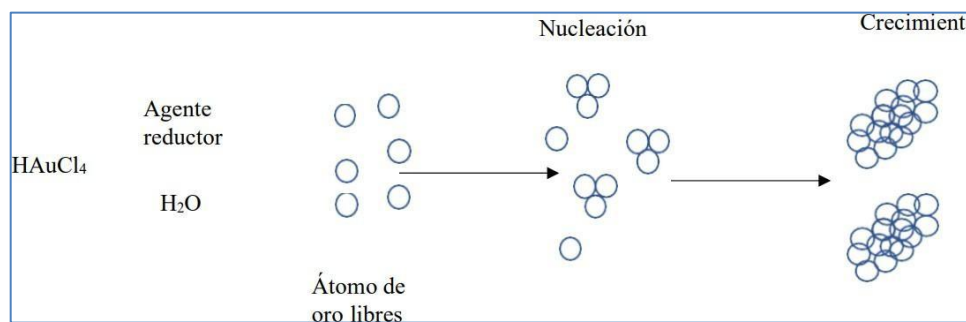


Figura 2.4. Diagrama general del método coloidal

2.4.2. Ventajas del método

Entre las ventajas que presenta el método se encuentran las siguientes:

- Alto control sobre el tamaño y la forma:
- Permite obtener NPs monodispersas con tamaños en el intervalo de 1-10 nm.
- Superficie funcionalizable:
- Los ligandos desplazados pueden ser reemplazados por otros para modificar la reactividad superficial.
- Versatilidad en la selección de metales:
- Aplicable a metales como Au, Pt, Pd, Ru, Ag, Fe, Co, etc.
- Condiciones moderadas de síntesis:
- Generalmente se opera a temperatura ambiente o en solventes suaves [86-89].

2.4.3 Comparación con otros métodos

Este método suele utilizarse en la catálisis heterogénea para la síntesis de nanopartículas soportadas en óxidos metálicos para reacciones como hidrogenación u oxidación. En la Tabla 2.2 se muestra una tabla comparativa del método coloidal con respecto a otros métodos [90-93].

Tabla 2.2. Comparación con otros métodos

Método	Control de Tamaño	Funcionalización	Condiciones
Método coloidal por desplazamiento de ligandos	Alto	Sí (ligandos seleccionados)	Suaves (Temperatura baja, solventes suaves).
Reducción en Fase líquida	Medio	Limitado	Puede requerir altas temperatura
Síntesis en Microemulsión	Alto	Sí	Solventes orgánicos emulsificantes

Espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier

La espectroscopía de Infrarrojo es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos debido a la propiedad de las especies moleculares de absorber radiación infrarroja. Cada especie tiene un espectro de adsorción infrarroja característico. La espectroscopía de Infrarrojo entra dentro de la categoría de espectroscopía vibracional, ya que la radiación infrarroja (con longitudes de onda entre 800 y 100×10^3 nm) no causa transiciones electrónicas, si no vibraciones de los enlaces moleculares proporcionando evidencia de los grupos funcionales existentes. También es ampliamente usado para el estudio de los espectros vibracionales de pequeñas moléculas absorbidas en la superficie de cúmulos y nanopartículas metálicas. Los átomos que constituyen una molécula

están unidos entre sí por fuerzas de origen electroestático, que asemejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasi periódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los modos normales de vibración, en donde los átomos se encuentran vibrando en la misma fase y frecuencia normal. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula [94].

2.6. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica utilizada para determinar la estructura cristalina, fase, tamaño de cristalitas y orientación preferencial de materiales sólidos. Se basa en la interacción de un haz de rayos X con la red cristalina del material, generando un patrón de difracción característico que permite identificar la disposición atómica [95].

2.6.1. Principio de la técnica

La DRX se basa en la ley de Bragg, que describe cómo los rayos X se dispersan en una estructura cristalina ordenada:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Donde:

n = Orden de difracción (generalmente $n=1$).

λ = Longitud de onda de los rayos X (depende de la fuente, pe $\text{Cu K}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$).

d = Espaciado interplanar entre planos cristalinos.

θ = Ángulo de difracción.

Cuando la condición de Bragg se cumple, se produce una interferencia constructiva, generando señales en el patrón de difracción que son característicos de la fase cristalina del material.

2.6.2 Componentes de un difractómetro de rayos X

Un sistema de DRX típico consta de:

- **Fuente de rayos X:** Generalmente un tubo de Cu o Mo.
- **Goniómetro:** Controla el movimiento del detector y la muestra para variar el ángulo.
- **Detector:** Captura los rayos X difractados y genera el espectro.
- **Muestra:** Puede ser un polvo fino, película delgada, monocristal o material policristalino.

2.6.3 Información que se puede obtener

a) Identificación de fases cristalinas

Cada material cristalino tiene un patrón único de difracción. Comparando con bases de datos, se pueden identificar fases presentes en una muestra.

b) Tamaño de cristalita (ecuación de Scherrer)

El tamaño de los dominios cristalinos se estima con la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

D = Tamaño de cristalita.

K = Factor de forma (0.9).

λ = Longitud de onda de los rayos X.

β = Ancho a media altura (FWHM) de la señal de difracción en radianes.

θ = Ángulo de difracción.

c) Determinación de parámetros de celda unitaria

Mediante el análisis de las señales de difracción, se pueden determinar los parámetros de red (a , b , c , α , β , γ) de estructuras cristalinas cúbicas, tetragonales, ortorrómbicas, etc.

d) Análisis de tensión y deformación

El desplazamiento de los picos de difracción permite detectar esfuerzos residuales y defectos cristalinos [96-98].

2.6.4. Ventajas y limitaciones de la técnica

Entre las ventajas y limitaciones que presenta la técnica de difracción de rayos X se presentan las siguientes

Ventajas

- No destructivo: Se puede analizar la muestra sin dañarla.
 - Rápido y preciso: Permite análisis en minutos.
 - Detecta estructuras cristalinas: Ideal para identificación de materiales sólidos.
- Cuantificación de fases: Se pueden estimar proporciones en mezclas de materiales.

Limitaciones

- No detecta materiales amorfos: Solo es útil para sólidos cristalinos.
- No proporciona información química: No distingue entre compuestos con la misma estructura cristalina.
- Penetración limitada en películas delgadas: Requiere técnicas como GIXRD.
- Tamaño mínimo de cristalita: Para nanomateriales menores a ~ 2 nm, la difracción se debilita. En la Tabla 2.3. se muestra una comparación de la técnica de DRX con otras técnicas.

Tabla .2.3. Comparación de la técnica de DRX con otras técnicas

Técnica	Información obtenida	Tipo de muestra	Resolución
DRX	Estructura cristalina, fases, tamaño de cristalitos.	Materiales cristalinos	~1 nm
XPS	Composición química y estados de oxidación	Sólidos, superficies	~10 nm
EM-EDS	Composición química elemental	Superficies, partículas	~1 μm
TEM-SAED	Difracción de electrones, estructura cristalina	Nanopartículas Películas	~0.1 nm

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica fundamental en la caracterización de materiales sólidos, permitiendo analizar su estructura cristalina, tamaño de cristalita y fases presentes. Su integración con otras técnicas como XPS, SEM-EDS y TEM-SAED mejora la comprensión de los materiales a nivel micro y nanométrico.

2.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha consolidado como una herramienta esencial en el estudio y caracterización de materiales a escalas nanométricas, proporcionando imágenes de alta resolución que permiten una evaluación detallada de la microestructura de las aleaciones. En el caso de las aleaciones ternarias a base de platino, TEM juega un papel crucial para entender las interacciones entre los componentes de la aleación, la distribución de fases y las posibles variaciones en la estructura atómica que pueden influir en sus propiedades mecánicas, térmicas y catalíticas.

Las aleaciones ternarias de platino son de particular interés debido a sus aplicaciones en áreas como la catálisis, la electrónica avanzada y la industria aeroespacial, donde se requieren materiales con características estructurales precisas y un rendimiento excepcional. El uso de TEM permite observar la formación de fases intermetálicas, la posible segregación de elementos y la evolución de las microestructuras a diferentes temperaturas de procesamiento, factores que son esenciales para la optimización de las propiedades de estas aleaciones.

En el marco de esta tesis, la aplicación de TEM en la evaluación de aleaciones ternarias a base de platino permitirá obtener una visión detallada de la disposición atómica y la evolución de la estructura durante el procesamiento. Estos datos serán fundamentales para comprender la relación entre la microestructura y el comportamiento de las aleaciones en condiciones específicas, proporcionando una base sólida para la mejora de sus propiedades y su rendimiento en aplicaciones industriales [99-103].

2.8. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio electrónico de barrido (SEM), en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de transmisión (TEM). El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25,000-50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e^- secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "centelleador", donde cada e^- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz ya en él, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dínodos con diferencias de potencial.

crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e- secundarios [104].

En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e⁻. Esta técnica, ofrece imágenes de gran resolución y profundidad de campo con una calidad tridimensional. Los principales requerimientos que deben presentar las muestras para ser observadas mediante MEB. Suelen ser compatible con operaciones bajo vacío y ser un conductor eléctrico.

En el caso de no ser conductoras se procede a realizar un recubrimiento con oro o carbón hasta lograr una capa conductora fina entre 10 y 40 µm. Suele ser muy utilizada en los estudios de bioactividad para la observación de la morfología de los cristales que crecen sobre las superficies de los biomateriales, así como en el análisis de las muestras generadas de los estudios de degradación acelerada. Los biomateriales por definición son cualquier sustancia o combinación de sustancias, de origen sintético o natural que se use por cualquier lapso, como un todo o formando parte de un sistema que trata, aumenta, o reemplaza cualquier tejido, órgano o función del organismo. Un material compuesto es un sistema integrado por una mezcla o combinación [105-107].

2.9 EDS (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X)

La espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) es una técnica analítica utilizada para la identificación y cuantificación de los elementos químicos en una muestra. Se acopla comúnmente a un microscopio electrónico de barrido (SEM) o a un microscopio electrónico de transmisión (TEM), permitiendo correlacionar la composición química con la morfología y estructura de la muestra.

La técnica EDS se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con la muestra, lo que genera emisión de rayos X característicos de los elementos presentes.

La técnica EDS es una herramienta poderosa para la caracterización elemental de

materiales en combinación con microscopios electrónicos. Aunque tiene algunas limitaciones en la detección de elementos ligeros y la resolución espectral, es ampliamente utilizada en nanotecnología, metalurgia, ciencia de materiales y electrónica [108].

2.10. Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica basada en la emisión de fotoelectrones inducida por rayos X, lo que permite estudiar la composición química y los estados de oxidación de los elementos en la superficie de un material. En el caso de la caracterización de nanopartículas metálicas (NPs), XPS es una herramienta clave debido a su alta sensibilidad superficial y capacidad para analizar cambios en la química de los materiales a escala nanométrica [109].

2.10.1 Principios de XPS

Se basa en la excitación de electrones de los átomos de una muestra por fotones de rayos X (generalmente de Al K α o Mg K α).

Los electrones emitidos tienen energías cinéticas características de los elementos presentes en la superficie (~10 nm de profundidad de análisis).

Se obtiene un espectro con picos específicos para cada elemento, cuya posición y forma pueden cambiar en función del estado químico del átomo.

2.10.2 Aplicaciones en nanopartículas metálicas

a) Identificación de elementos y pureza

-XPS permite identificar la composición de las nanopartículas metálicas y detectar impurezas superficiales (C, O, Cl, etc.).

-Permite evaluar la estequiometría en aleaciones o sistemas bimetálicos.

b) Estados de oxidación y químicos

-Se pueden diferenciar estados de oxidación (ej. Au⁰ vs. Au³⁺, Cu⁰ vs. Cu²⁺) mediante desplazamientos en la energía de enlace.

-Es útil para estudiar procesos de oxidación/corrosión o la estabilización de nanopartículas con ligandos.

c) Interacción con soportes y recubrimientos

-En nanopartículas soportadas en óxidos (ej. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2), XPS puede evaluar la interacción entre el metal y el soporte.

-Se puede analizar la funcionalización con moléculas orgánicas (ej. ligandos tiolados en AuNPs).

d) Efectos de tamaño y confinamiento cuántico

-En nanopartículas muy pequeñas (<2 nm), los efectos de tamaño pueden modificar los espectros de XPS.

-Se observan desplazamientos en la energía de enlace debido a cambios en la densidad electrónica y efectos de carga [110-115].

2.11. Voltametría cíclica

La voltametría comprende un grupo de técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En esta técnica, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica.

El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración que es el movimiento de especies por diferencia de carga, convección que es el movimiento de la materia por cambios físicos y difusión que es el movimiento de las especies por gradiente de concentración. En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva. Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema

por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semicuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra a obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar cómo estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio [116-120].

2.12.Cronoamperometría (CA)

Consiste en aplicar un potencial fijo en un intervalo de tiempo, generalmente el valor del potencial corresponde al potencial de pico anódico (EPA), al potencial de pico catódico (EPC), un valor correspondiente a una zona de la reacción de interés. Con esta técnica se pretende obtener información de los fenómenos redox que ocurren en la región interfacial y analizar la interacción del electrodo de trabajo con especies químicas presentes en una solución durante un intervalo de tiempo. Como se muestra en la Figura 2.5, los perfiles se representan en relación de la corriente dependiente del tiempo. Esta técnica comúnmente es utilizada para obtener coeficientes de difusión, parámetros cinéticos y mecanismos de reacción [121]. La señal de respuesta del tipo de transferencia de carga (reversible o irreversible), del valor del potencial aplicado (altos o bajos sobrevoltajes) y el tipo de difusión (hacia un electrodo plano, esférico, cilíndrico, etc.) Difusión hacia un electrodo plano, con un salto de potencial muy negativo (lejos del equilibrio). Hay dos tipos de cronoamperometría que se utiliza comúnmente, la cronoamperometría de potencial controlado y la cronoamperometría de corriente controlada. Antes de ejecutar la cronoamperometría de potencial controlado, se realizan voltametrías cíclicas para determinar el potencial de reducción de los analitos. Generalmente, la

cronoamperometría utiliza electrodos de área fija, lo cual es adecuado para estudiar procesos de reacciones químicas acopladas, especialmente el mecanismo de reacción de la electroquímica orgánica.

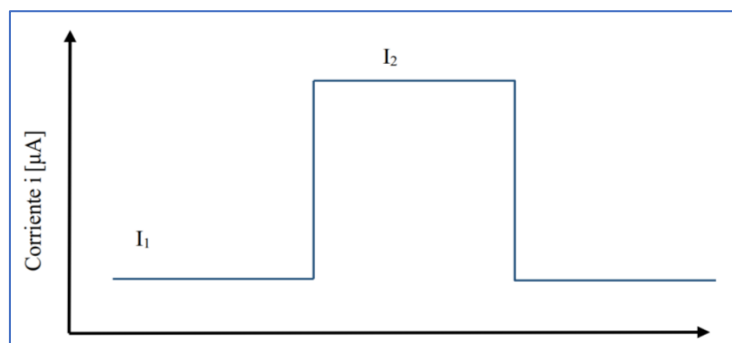


Figura 2.5. Perfil de Cronoamperometría, corriente (i) vs. tiempo (s).

2.13. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica para la caracterización de sistemas electroquímicos. Con un sólo procedimiento experimental que abarque un rango de frecuencias suficientemente amplio, la influencia de los fenómenos físicos y químicos que gobiernan puede aislarse y distinguirse en un potencial aplicado dado. En los últimos años, EIS ha encontrado aplicaciones generalizadas en el campo de la caracterización de materiales. Se utiliza habitualmente en la de revestimientos, baterías, pilas de combustible y fenómenos de corrosión. También se ha utilizado ampliamente como herramienta para investigar mecanismos en estudios de electro depósito, electrodisolución, pasividad y corrosión. Está ganando popularidad en la investigación de la difusión de iones a través de membranas y en el estudio de interfaces de semiconductores. obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial- tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada [122]. En la Figura 2.6. se muestra una representación del diagrama

de Nyquist. A través de la técnica de EIS se puede evaluar el comportamiento de las pilas de combustible, gracias a su capacidad para resolver en el dominio de la frecuencia las contribuciones individuales de los diversos factores que determinan la pérdida total de rendimiento de la pila de combustible. Estos factores son, las pérdidas de eficiencia por resistencia óhmica, pérdidas por activación y pérdidas por transporte de masa. Dado que los procesos físico-químicos que contribuyen a las pérdidas de potencial tienen diferentes constantes de tiempo, estas constantes se pueden separar variando la frecuencia en los ensayos de EIS. De aquí la gran utilidad que tiene esta técnica frente a las técnicas de corriente continua (que aportan menos información en el ensayo) proporcionando un método eficaz para diagnosticar fallos de funcionamiento. Para un análisis EIS, pueden aplicarse técnicas *in situ* si se quiere analizar una pila de combustible o un stack en su totalidad, o *ex situ* si se quiere analizar un componente individual de la propia pila o stack. Para medir la impedancia de un sistema de pila de combustible PEM, el ensayo EIS puede realizarse en modo potencioestático o galvanostático. Para ello, son necesarios un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) y una carga DC programable. El FRA se conecta a la carga DC programable para llevar a cabo las mediciones. El FRA genera una onda de corriente sinusoidal de diferentes frecuencias y se aplica a la pila de combustible a través de la carga DC programable. Esta señal de corriente alterna se superpone a la de corriente continua. Las señales de corriente alternan se realimentan de nuevo al FRA y se generan los espectros de impedancia correspondientes a la PEMFC.

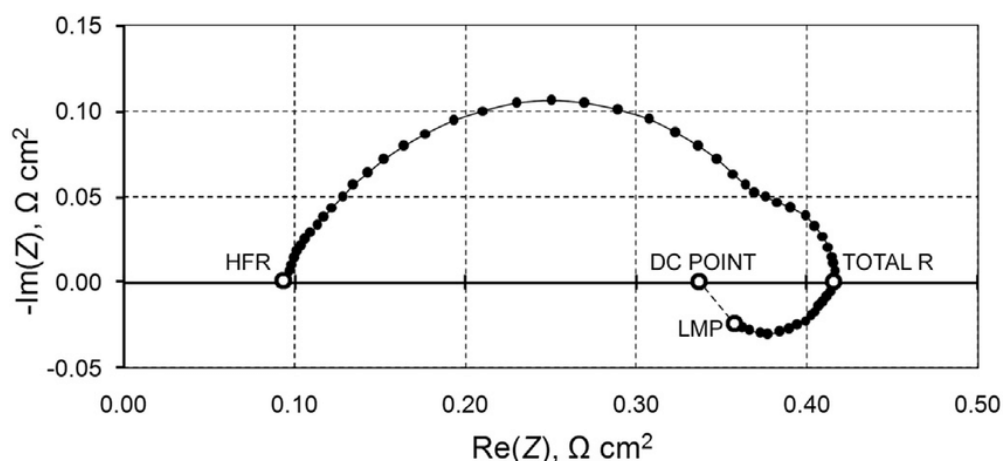


Figura 2.6. Representación del diagrama de Nyquist [123].

3. Estado del arte

El platino (Pt) es el catalizador más utilizado en las pilas de combustible, tanto en el ánodo como en el cátodo, en la reacción de oxidación directa de alcoholes, gracias a sus excepcionales propiedades electrocatalíticas. No obstante, su elevado costo representa un obstáculo significativo para la reducción de costos, lo que limita la rentabilidad de estas tecnologías. Además, el platino es susceptible al envenenamiento por la formación de monóxido de carbono (CO) durante la reacción de oxidación, lo que reduce su actividad catalítica y la eficiencia global de la celda. Estas limitaciones han impulsado numerosas investigaciones orientadas a encontrar materiales que, en combinación con el platino, mejoren sus propiedades y permitan reducir su uso o, incluso, sustituirlo por completo. Se ha demostrado que la aleación del platino con otros metales, como paladio, rutenio, metales de transición y tierras raras, entre otros, podría ser una estrategia eficaz para mitigar estos problemas y mejorar la eficiencia y rentabilidad de las pilas de combustible. [124-132].

En la búsqueda de alternativas eficientes para la mejora de las reacciones electroquímicas en medios alcalinos y ácidos, diversos estudios han evaluado la incorporación de metales de transición como el níquel (Ni) en sistemas monometálicos y bimetálicos. Por ejemplo, De la Cruz y colaboradores llevaron a cabo la síntesis *in situ* de materiales de electrodos $\text{Pd}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{C}$ ($x = 0, 30, 50, 70$ y 100%) mediante el desplazamiento de ligandos de compuestos organometálicos, evaluando su desempeño electrocatalítico en la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio alcalino (KOH 1 M). Los resultados indicaron que la incorporación de pequeñas cantidades de Ni modifica las características electrónicas del Pd, afectando la adsorción de hidrógeno y la resistencia a la transferencia de carga, lo

cual está directamente relacionado con la cantidad de Ni presente. Esto sugiere que el Ni juega un papel clave en los procesos de recombinación de iones/átomos y en la desorción de hidrógeno [133]. De manera similar, Sunitha *et al.* exploraron el uso de catalizadores basados en níquel como alternativa al platino convencional, empleando un catalizador de Ni soportado sobre una malla del mismo metal para la oxidación de metanol (MOR) tanto en medio ácido como alcalino. Los resultados mostraron un mejor desempeño en condiciones alcalinas, con un potencial de oxidación más alto (0.4 V) en comparación con el medio ácido (0.14 V), lo cual se atribuyó a la mayor facilidad de adsorción del metanol y a la disponibilidad de especies oxigenadas en solución. Estos hallazgos evidencian que el Ni también presenta una actividad electrocatalítica destacable hacia la MOR [134-135]. Por otra parte, además del interés en catalizadores basados en Ni, los sistemas bimetálicos como Pt-Co han cobrado relevancia debido a su capacidad para proporcionar un alto rendimiento y una larga vida útil en aplicaciones de pilas de combustible, especialmente en el sector del transporte, tanto en vehículos ligeros como pesados. En este contexto, los avances recientes se han enfocado en la optimización de estos materiales y su integración efectiva en ensambles de electrodos de membrana (MEA, por sus siglas en inglés), con el objetivo de maximizar su desempeño electroquímico y su durabilidad operativa [136]. Qingqing Lu y colaboradores, evaluaron catalizadores trimetálicos de Pt para la reacción de oxidación de metanol (MOR) en celdas de combustible de metanol directo (DMFC), demostrando que estas aleaciones superan en actividad y estabilidad a los sistemas mono- y bimetálicos. Sus resultados atribuyen estas mejoras a efectos sinérgicos y modificaciones electrónicas que favorecen la adsorción y eliminación de especies como CO, aumentando la tolerancia al envenenamiento. En sus estudios, las aleaciones PtPdCo con estructuras huecas y mesoporosas, junto con sistemas como PtNiCu, PtPdCu, PtBiCu, PtFeCu y PtRhPd, presentaron un notable desempeño electroquímico, mayor estabilidad y resistencia al CO. Con base en estos hallazgos, concluyen que las aleaciones trimetálicas permiten ajustar la estructura electrónica del Pt y promover mecanismos bifuncionales que facilitan la oxidación eficiente del metanol, posicionándolas como alternativas prometedoras para aplicaciones comerciales [137]. En este mismo contexto, Zhazhong Wang y colaboradores investigaron aleaciones trimetálicas PtNiCo soportadas sobre una

capa carbonosa enriquecida con oxígeno, obteniendo resultados sobresalientes en diversas reacciones de interés para dispositivos electroquímicos. Particularmente, el sistema mostró un alto desempeño en la reacción de oxidación de metanol (MOR), alcanzando una densidad de corriente de $435 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$, además de exhibir una excelente estabilidad frente al envenenamiento por CO. De manera complementaria, la aleación también demostró una notable eficiencia en la reducción de oxígeno (ORR), con un potencial a media onda de 0.92 V , y en la evolución de oxígeno (OER), registrando un sobrepotencial de 377 mV a 100 mA cm^{-2} , junto con una destacada durabilidad en cada proceso. Estos resultados refuerzan la importancia del diseño de sistemas multimetálicos, donde la sinergia entre Pt, Ni y Co, junto con la interacción con especies oxigenadas del soporte, favorece las etapas de protonación y desprotonación, incrementa la actividad catalítica y mejora significativamente la estabilidad del material. Así, la aleación PtNiCo se perfila como una alternativa prometedora no solo para celdas de combustible, sino también para procesos de oxidación directa de alcoholes [138].

De este modo, los avances recientes confirman que la incorporación estratégica de metales de transición como Ni y Co en sistemas mono-, bi- y trimetálicos no solo modifica las propiedades electrónicas de los catalizadores tradicionales a base de Pt y Pd, sino que también permite optimizar su desempeño en múltiples reacciones de interés, tanto en medios ácidos como alcalinos, posicionándolos como candidatos clave para el desarrollo de tecnologías energéticas sostenibles.

Continuando con el desarrollo de sistemas trimetálicos, Merve Akin y colaboradores sintetizaron catalizadores PtNiCo/MWCNT y PtNiCo empleando un método asistido por microondas, con el objetivo de reducir el contenido de platino y, al mismo tiempo, mejorar el desempeño catalítico hacia la oxidación de metanol (MOR). La caracterización estructural y morfológica mediante técnicas como XRD, TEM y mapeo EDX permitió corroborar la adecuada formación de las aleaciones, mientras que las pruebas electroquímicas demostraron un rendimiento notablemente superior del catalizador soportado sobre nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). En comparación con el catalizador PtNiCo sin soporte, el sistema PtNiCo/MWCNT mostró una actividad electroquímica 2.42 veces mayor, con una densidad de corriente pico de $283.14 \text{ mA cm}^{-2}$ a un potencial de -0.2 V .

Además, en pruebas de estabilidad prolongada, presentó una densidad de corriente final 4.97 veces mayor tras 3600 segundos de operación continua, manteniendo una elevada resistencia a la intoxicación por CO. Estos resultados destacan que la sinergia entre la estructura trimetálica y la elevada área superficial proporcionada por los MWCNT favorece la transferencia electrónica, mejora significativamente la cinética de deshidrogenación del metanol y fortalece la estabilidad operativa del sistema [139].

De esta manera, tanto los estudios sobre aleaciones bimetálicas como los enfoques recientes con sistemas trimetálicos y soportes carbonosos avanzados, confirman el potencial de los catalizadores basados en Ni y Co como alternativas viables para optimizar reacciones clave como MOR, HER, ORR y OER. En conjunto, estos desarrollos ofrecen soluciones prometedoras para reducir la dependencia de metales preciosos como el Pt y Pd, mejorar la eficiencia de conversión energética y extender la vida útil de los dispositivos electroquímicos, particularmente en aplicaciones de celdas de combustible y tecnologías asociadas a la conversión directa de alcoholes.

En complemento a los trabajos experimentales sobre aleaciones bimetálicas y trimetálicas, E. Ramírez Meneses y colaboradores realizaron una revisión bibliográfica centrada en electrocatalizadores basados en Pt, así como en las rutas químicas organometálicas empleadas para su síntesis en aplicaciones de celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) y celdas de combustible de metanol directo (DMFC). Los autores concluyeron que factores como la orientación cristalina, el tamaño de las nanopartículas, su dispersión homogénea y, en consecuencia, la actividad catalítica, dependen de manera significativa de los precursores utilizados, los estabilizadores empleados y el método de síntesis seleccionado. En este sentido, identificaron que la ruta coloide organometálica destaca como una de las estrategias más prometedoras para la obtención de electrocatalizadores avanzados con propiedades controladas y alto rendimiento [140].

Estos antecedentes permiten establecer que el diseño racional de electrocatalizadores, a partir de la selección adecuada de metales de transición,

soportes conductores y métodos de síntesis, es fundamental para optimizar procesos clave como la oxidación de alcoholes y las reacciones de evolución y reducción de hidrógeno y oxígeno. Así, los avances recientes en sistemas bimetálicos y trimetálicos, junto con el empleo de técnicas de síntesis innovadoras como las rutas organometálicas, abren nuevas oportunidades para el desarrollo de materiales con alta actividad, durabilidad y menor contenido de metales preciosos, lo que resulta esencial para la viabilidad comercial de tecnologías energéticas sostenibles [141].

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el proceso general y los mecanismos de reacción empleados en la síntesis de nanopartículas, así como los métodos de caracterización utilizados para evaluar las propiedades del producto final. La Figura 4.1 muestra un esquema del desarrollo del proyecto, el cual se estructura en tres fases principales. La primera etapa comprende la caracterización de las aleaciones de PtPdCo/C, proporcionadas como material base para el estudio. En la segunda fase, se lleva a cabo la síntesis de aleaciones ternarias de PtNiCo/C. Finalmente, en la tercera fase, se realizan las caracterizaciones correspondientes mediante las mismas técnicas aplicadas en la primera etapa.

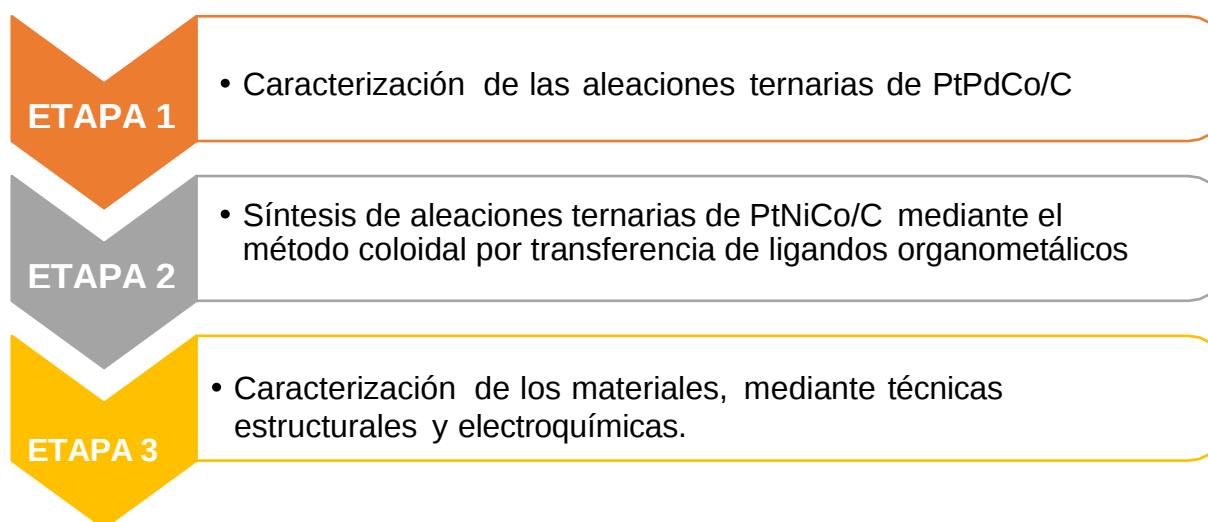


Figura 4.1. Esquema del desarrollo del proyecto

4.1. Caracterización estructural

Para la caracterización estructural se empleará difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Se registrarán difractogramas en el intervalo $2\theta = 20^\circ\text{--}100^\circ$, a 40 kV y 40 mA, con velocidad de escaneo de $0.21^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

$$D = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.}$$

donde:

K es el factor de forma (se tomará $K = 0.9$),

λ es la longitud de onda de la radiación (Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),

β es el ancho a mitad de altura (FWHM) de la señal seleccionada, en radianes.

θ es el ángulo de Bragg de la señal (en radianes).

La corrección instrumental se realizará como:

$$B = \sqrt{\beta_{medida}^2} - \sqrt{\beta_{inst}^2} \dots \dots \dots \text{Ecuación 2.}$$

donde β_{inst} se determina midiendo un patrón estándar (por ejemplo, Si o La) bajo las mismas condiciones.

El D se reportará en nanómetros y se podrá calcular a partir del pico (111) y/o promediando varios picos característicos de la fase fcc de Pt y sus aleaciones [(111), (200), (220)] para mayor robustez.

La morfología inicial se evaluará por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un JEOL JSM-6300 operando a 20 kV.

La dispersión y el tamaño de partícula de los sistemas Pt/C y sus aleaciones se analizarán mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) en un JEOL ARM200CF a 200 kV. Para obtener estadísticas confiables de tamaño, se medirá el diámetro de al menos 200 partículas por muestra y se construirá la distribución correspondiente.

La composición química superficial de las nanopartículas de Pt/C y sus aleaciones se caracterizará por XPS en un equipo PHI-548 bajo presión base de $\sim 1 \times 10^{-8}$ Torr. Se adquirirán espectros de barrido (survey) entre 0–1400 eV usando una fuente de Al K α ($h\nu = 1486.6$ eV), con paso de 1.0 eV y energía de paso (pass energy) de 100 eV. Los espectros de alta resolución (por ejemplo, Pt 4f, Co 2p, Pd 3d, Ni 2p, C 1s, O 1s) se registrarán con parámetros ajustados para una deconvolución confiable

4.1.1. Caracterización electroquímica

El material del electrodo se preparó a partir de los polvos obtenidos de las aleaciones de platino, los cuales se mezclaron con Nafion y etanol para obtener una “tinta” mediante el siguiente procedimiento: se pesaron 1.1 mg de catalizador (carbono Vulcan XC-72R con un 30% en peso de carga) y se dispersaron en 5 mL de Nafion® y 30 mL de etanol. La mezcla se sometió a ultrasonido durante 20 min hasta obtener una suspensión homogénea.

Posteriormente, la tinta se depositó sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo (GC, 5 mm de diámetro), formando una capa uniforme. Antes del recubrimiento, el electrodo de GC se pulió con polvo de alúmina (aproximadamente 0.3 μm) sobre un paño hasta obtener una superficie lisa. Finalmente, se aplicaron 10 μL de la tinta sobre la sección transversal del GC y se dejó secar en condiciones ambientales.

4.1.2 Preparación del electrodo y de la tinta

El material del electrodo será preparado a partir de los polvos obtenido de las aleaciones de platino, que se mezclarán con Nafion® y etanol para obtener una "tinta" mediante el siguiente procedimiento: se mezclarán 1.1 mg de catalizador (carbono vulcan XC-72R que contenía 30% en peso de carga) con 5 mL de Nafion® más 30 mL de etanol, sometándose a ultrasonido durante 20 min para formar una suspensión uniforme (tinta).

La tinta será depositada en la superficie del carbón vítreo quedando una capa uniforme. Se empleará una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado, como se

muestra en las Figuras 4.2 y 4.3, respectivamente. El electrodo de trabajo de carbono vítreo, GC (5 mm de diámetro) deberá ser previamente pulido con polvo de alúmina (aproximadamente 0.3 mm) sobre un paño. Se utilizarán 10 mL de la tinta preparada para revestir la superficie de la sección transversal de GC y se secar en condiciones ambientales.



Figura 4.2. Foto de celda electroquímica



Figura 4.3. Electrodo de Calomel saturado

Para el estudio de los procesos redox y la estabilidad del material, se empleará la técnica de voltametría cíclica. Con el fin de garantizar la eliminación de impurezas en la superficie del catalizador, la muestra será sometida a 20 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mV/s en una solución de KOH 1M, previa purga con N₂ durante 20 minutos. Posteriormente, bajo las mismas condiciones, se llevará a cabo la activación del material a una velocidad de 50 mV/s hasta alcanzar la estabilidad del sistema. Para el estudio del proceso de oxidación, se empleará una solución de KOH 1M + CH₃OH 2M a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

La determinación del área de superficie activa electroquímica (ECSA) de los materiales de los electrodos se realizará mediante voltametría cíclica en la región de adsorción-desorción de hidrógeno. Adicionalmente, se aplicará la técnica de cronoamperometría en una solución

de KOH 1M + CH₃OH 2M para evaluar la estabilidad del material, y la técnica de impedancia electroquímica para determinar la resistencia a la transferencia de carga.

4.2.Síntesis de las nanopartículas

Los materiales se sintetizarán mediante el método coloidal por desplazamiento de ligandos organometálicos con el fin de obtener un mayor control del tamaño forma. Para la síntesis de los electrocatalizadores nanoestructurados de platino, níquel y cobalto se hará uso de los precursores como se ve en la Figura 4.4. de; acetilacetato de platino(C₁₀H₁₄O₄Pt), acetilacetato de níquel (C₁₀H₁₄NiO₄), acetilacetato de cobalto (C₁₀H₁₄CoO₄), respectivamente. Se empleará hexadecilamina (C₁₆H₃₅N) como estabilizante y mesitileno (C₉H₁₂) como solvente.



Figura 4.4. Precursores y estabilizante

Los catalizadores serán soportados *in situ* sobre Vulcan carbón y ajustados para obtener una relación de carga metálica de 70:30. Antes de la reacción, el soporte de carbón será sometido a vacío durante una hora en un reactor Fisher-Porter. Posteriormente, se incorporarán los reactivos sólidos, manteniéndose bajo agitación constante.

A continuación, la mezcla será nuevamente sometida a vacío durante 60 minutos. Luego, los reactivos se mantendrán en una atmósfera inerte de nitrógeno y se adicionarán 50 mL de mesitileno al reactor. A temperatura ambiente, el sistema será presurizado con hidrógeno a 3 bar durante 20 horas. La presión de H_2 facilita la liberación del platino de su esfera de coordinación en el precursor. Una vez liberados los átomos de paladio en el medio de reacción, compuesto por mesitileno disperso en el solvente y el estabilizante, los átomos de platino comenzarán a nuclearse y crecer, formando las nanopartículas. El estabilizante controlará el crecimiento de las nanopartículas y evitará su aglomeración.



Figura 4.5. Reacción en baño maría

Transcurridas las 20 horas de reacción como se muestra en la Figura 4.5., el reactor será despresurizado y el sistema se mantendrá en una atmósfera inerte de nitrógeno. Posteriormente, bajo condiciones de vacío, el volumen del coloide se concentrará a aproximadamente 5 mL, utilizando una trampa enfriada con nitrógeno líquido. Durante la liberación del platino, se generan subproductos que serán eliminados mediante tres lavados consecutivos con 20 mL de *n*-pentano anhidro (C_5H_{12}), como se ilustra en la Figura 4.6.

Por último, el precipitado se seca en vacío para obtener polvos Pt/estabilizante/C (30% en carga metálica).



Figura 4.6. Lavado con *n*-pentano de los materiales.

Propuesta de la reacción de síntesis de nanopartículas CoPtPd/C

Etapla 1: Activación térmica y desplazamiento de ligandos

Los precursores organometálicos $\text{Pt}_2(\text{dba})_3$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ y $\text{Co}(\text{acac})_2$ se someten a una atmósfera inerte (N_2) y temperatura elevada (140°C), en presencia de mesitileno como solvente y octilamina como estabilizante.

Durante este proceso, los ligandos dba (dibenzilideneacetona) y acac (acetilacetonato) se liberan térmicamente:



La octilamina participa como estabilizante, evitando la aglomeración de las especies metálicas

Etapla 2: Nucleación y crecimiento de nanopartículas metálicas

Una vez que los átomos metálicos libres se generan en el medio coloidal, se produce su nucleación espontánea, formando núcleos metálicos mixtos (aleaciones) a través de coalescencia controlada por la octilamina:



La proporción entre x, y, z depende de la relación molar utilizada (por ejemplo: $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}$).

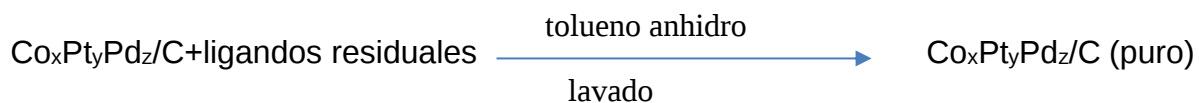
Etapla 3: Anclaje de nanopartículas sobre el soporte de carbono (Vulcan XC-72R)

Simultáneamente a la nucleación y crecimiento, las nanopartículas se adsorben *in situ* sobre la superficie del carbono previamente desgasificado, lo cual favorece una dispersión homogénea:



Etapa 4: Eliminación de subproductos y estabilizantes

Después de la síntesis, se remueve el solvente y los ligandos orgánicos residuales (dba, acac, octilamina) mediante concentración al vacío y lavados sucesivos con tolueno anhidro, obteniéndose finalmente el catalizador sólido:



Resumen global (reacción esquemática general):



5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas de caracterización empleadas. El análisis inicia con las pruebas estructurales y de composición química, seguido de la caracterización electroquímica, e incluye observaciones relevantes sobre la síntesis de los materiales y su evaluación.

El desarrollo del proyecto se estructuró en tres fases. En la primera, se analizaron muestras de PtPdCo/C previamente sintetizadas mediante técnicas de caracterización estructural y electroquímica. En la segunda fase, se llevó a cabo la síntesis de aleaciones de PtCoNi/C. Finalmente, en la tercera, se realizaron las caracterizaciones correspondientes de dichas aleaciones.

ETAPA 1: Caracterización de los materiales de PtPdCo/C

La Tabla 5.1 presenta las aleaciones de PtPdCo que fueron analizadas mediante diversas técnicas, incluyendo FTIR (espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier), DRX (difracción de rayos X), TEM (microscopía electrónica de transmisión), CV (voltametría cíclica), CA (cronoamperometría) y EIS (espectroscopía de impedancia electroquímica). Es importante señalar que todas las muestras fueron estabilizadas con octilamina para garantizar la comparabilidad de los resultados como se muestra en la Figura 5.1.

En forma similar al apartado anterior, es importante pensar en la forma idónea de

comunicación de los resultados. En base a lo anterior, se puede separar en varios subtemas según convenga a la presentación de resultados cuidando la congruencia y evitando la repetición de resultados.

En la Figura 5.1 se observa el catalizador en estado sólido tras la finalización del proceso de síntesis.

Tabla 5.1. Composición teórica de los catalizadores

Composición teórica de las aleaciones
$\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Co}_{10}/\text{C}$
$\text{Pt}_{70} \text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/ \text{C}$
$\text{Pd}_{70} \text{Co}_{20}\text{Pt}_{10}/ \text{C}$
$\text{Co}_{70} \text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/ \text{C}$



Figura 5.1 Polvo resultante después del secado

FTIR

La presencia del estabilizador en los productos obtenidos y el tipo de interacción se analizó mediante mediciones FTIR. Todos los materiales fueron estabilizados con octilamina, por lo que el grupo funcional de interés es NH_2 (amina), ya que se espera que el nitrógeno se coordine con la superficie metálica de las nanopartículas. La Figura 5.2. muestra los espectros FTIR para cada aleación ternaria sintetizada a partir de un precursor organometálico. Es bien conocido que la banda característica del grupo OH^- (agua absorbida) aparece a 3440 cm^{-1} , la cual es casi imperceptible, lo que confirma un adecuado tratamiento térmico posterior a la síntesis de los catalizadores. La señal a 2950 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C-H de la cadena alifática de octilamina; mientras que la flexión de los grupos N-H se observa a 2590 cm^{-1} [142]. La señal observada a 2160 cm^{-1} se atribuye a un estiramiento C=N de los grupos nitrilo adsorbidos, formados por la hidrogenación de la amina [143]. El estiramiento simétrico N-H de la amina observado a 1660 cm^{-1} y la flexión por vibración de NH_2 (1180 cm^{-1}) o NH_3 (1110 cm^{-1}) son característicos de la amina primaria alifática, lo que confirma una coordinación con la superficie metálica de las nanopartículas [144].

El esquema de la Figura 5.3. muestra la estabilización que se produce por la coordinación de partículas metálicas (átomos de platino, paladio y cobalto) con el ligando, en este caso octilamina, produciendo una estabilización estérica, que ejerce una fuerte influencia en su reactividad. De esta forma se consigue mantener estables las nanopartículas metálicas en la solución, evitando su aglomeración y crecimiento excesivo.

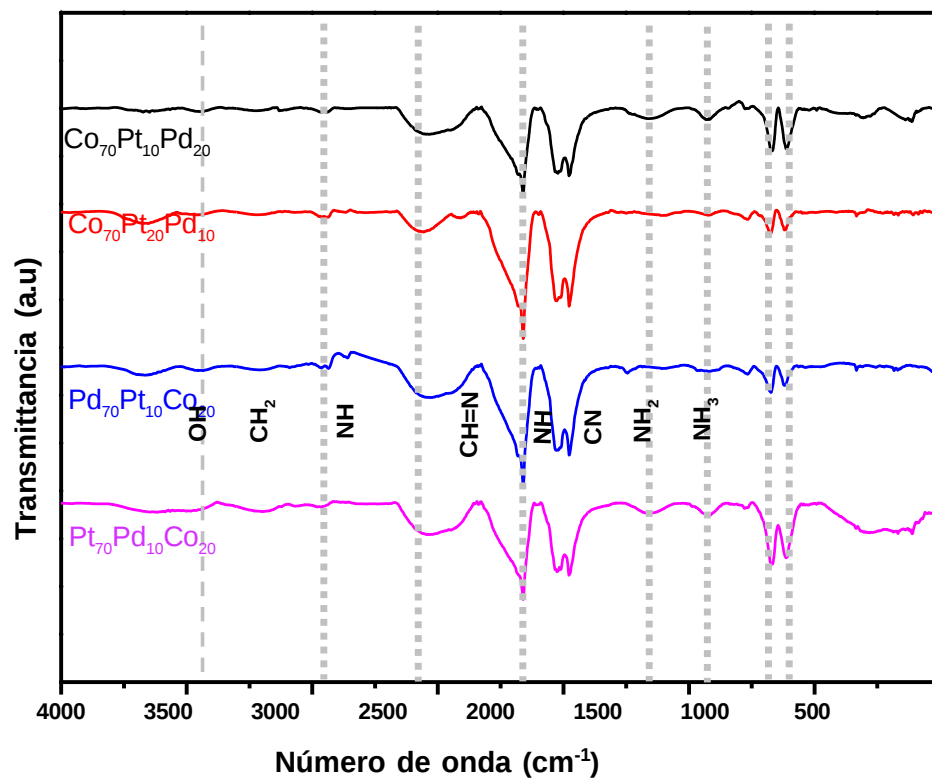


Figura 5.2. Espectros de FTIR de las nanopartículas de PtPdCo.

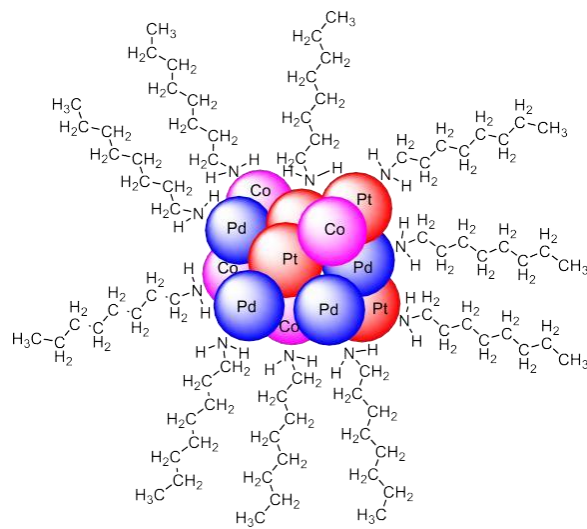


Figura 5.3. Interacción del estabilizante con las nanopartículas trimetálicas.

5.2. DRX (difracción de rayos X)

Para el desarrollo de catalizadores multimetálicos, se sintetizaron aleaciones ternarias de PtPdCo soportadas sobre carbono Vulcan (Vulcan XC-72R) con una carga metálica total del 10% en peso. Estas nanopartículas metálicas fueron estabilizadas mediante la adición de octilamina en una proporción de 2 equivalentes, con el propósito de controlar el crecimiento de las nanopartículas metálicas, evitar su aglomeración y favorecer una dispersión homogénea sobre el soporte carbonoso.

La caracterización estructural de estos catalizadores fue realizada mediante difracción de rayos X (DRX), una técnica basada en la interacción coherente entre un haz de rayos X y los planos cristalinos de un material. Esta interacción genera un patrón de difracción característico que depende de la disposición atómica interna. Cuando los rayos X inciden sobre una muestra con orden cristalino, son dispersados por los electrones de los átomos y, bajo ciertas condiciones, estas ondas dispersadas interfieren de forma constructiva. Esta interferencia produce picos de intensidad que obedecen la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), la cual relaciona la longitud de onda de la radiación (λ), el ángulo de incidencia (θ) y la distancia interplanar (d). El análisis del patrón resultante permite identificar las fases cristalinas presentes en el material y detectar desplazamientos o cambios en las señales, lo que puede indicar la formación de aleaciones o variaciones en la estructura cristalina [145].

DRX es fundamental en este estudio porque permite verificar la formación de la aleación ternaria PtPdCo, confirmando la integración homogénea de los metales y la ausencia de fases segregadas o impurezas cristalinas, lo cual es esencial para asegurar una distribución uniforme de los sitios activos, así como también permite el cálculo del tamaño de cristalita mediante la ecuación de Scherrer. Esta información es de suma importancia en el contexto de catalizadores para la reacción de oxidación de metanol, ya que el tamaño de cristalita se relaciona directamente con la superficie activa disponible: tamaños menores implican mayor área superficial específica y mayor número de sitios activos accesibles para la reacción [146-149]. Un tamaño de cristalita reducido favorece la dispersión de los metales sobre el soporte y, por tanto, un contacto más eficiente entre los sitios catalíticos y las moléculas de reactivo. Este

aspecto estructural tiene un impacto directo sobre el desempeño catalítico, el cual será evaluado posteriormente mediante técnicas electroquímicas como voltametría cíclica, cronoamperometría e impedancia electroquímica. En este sentido, el análisis por DRX no solo caracteriza la estructura cristalina inicial, sino que también permite correlacionar parámetros estructurales con el comportamiento catalítico observado, facilitando una comprensión más completa del sistema y contribuyendo al diseño racional de catalizadores más activos y estables [150-152].

En la Figura 5.4 se observan dos regiones principales de difracción. La primera señal, ubicada en el intervalo de 17.6° a 29.4° , corresponde a una banda ancha y de baja intensidad que se asocia con el plano (002) del soporte de carbono Vulcan. Este tipo de carbono amorfo o parcialmente grafitico (como el Vulcan XC-72R) presenta típicamente una señal amplia en esa región angular, debido a su bajo grado de orden estructural y a la presencia de dominios grafiticos mal definidos [153-155]. La naturaleza amorfa del soporte genera una reflexión débil y ancha, lo cual es característico de este tipo de materiales. El uso de carbono Vulcan como soporte en esta aleación ternaria ofrece múltiples ventajas ya que se trata de un material altamente poroso, con gran área superficial, buena conductividad eléctrica y estabilidad química, propiedades que lo hacen ideal para aplicaciones electroquímicas como la oxidación de metanol. Su elevada área específica facilita una dispersión homogénea de las nanopartículas metálicas, contribuyendo a un mayor número de sitios activos disponibles para la reacción. Además, su buena conductividad eléctrica permite una eficiente transferencia de carga entre el catalizador y el electrodo, lo cual es crucial en celdas de combustible.

El resultado observado en DRX, consistente con una señal ancha e intensa del plano (002), es favorable, ya que indica que el carbono se mantiene en su forma amorfa esperada, sin interferencias estructurales que puedan afectar la identificación de las fases metálicas. Además, la ausencia de señales cristalinas adicionales sugiere que el soporte no contiene impurezas cristalinas ni fases no deseadas, lo que permite un análisis más claro de las reflexiones correspondientes a las fases metálicas activas. En conjunto, estos resultados confirman que el carbono Vulcan actúa como un soporte adecuado y efectivo para los catalizadores ternarios PtPdCo en este sistema,

al proporcionar una base estable, eléctricamente conductora y estructuralmente amorfa que facilita la dispersión de las nanopartículas metálicas sin interferir en la interpretación de las señales cristalinas [156-157]. A partir de esta base, la segunda región de difracción, situada entre 32.7° y 48.8° , se asocia con las reflexiones características de los planos cristalinos de las fases metálicas presentes en los catalizadores. En este rango angular se presentan señales superpuestas que podrían originarse de contribuciones individuales de compuestos ricos en Pt, Pd y Co, así como de posibles fases de aleación entre ellos. Esta superposición ocurre porque las distancias interplanares de los distintos planos de Pt, Pd, Co o sus aleaciones son muy similares, especialmente en sistemas con estructuras tipo cúbica centrada en las caras (FCC), como es el caso de Pt y Pd. Además, en sistemas nanoestructurados, el ensanchamiento natural de los picos (producto del pequeño tamaño de cristalita) también favorece la coincidencia o solapamiento de señales, dificultando su asignación directa [158-162]. Para obtener un análisis más detallado de esta región compleja, se realizó una deconvolución gaussiana de las señales traslapadas, como se muestra en la Figura 5.5 de a-c. Este procedimiento matemático permite separar las señales solapadas en componentes individuales que pueden modelarse mediante funciones de tipo gaussiano. La deconvolución facilita la identificación precisa de las contribuciones de distintas fases cristalinas, ya que permite determinar la posición, intensidad y ancho de cada pico individual contenido en una señal compuesta [158].

Los resultados de la deconvolución revelaron la presencia de planos característicos de distintas combinaciones metálicas, incluyendo Pd (111), PtPd (200), PtCo (200) y PtPdCo (222), identificados con referencia a las fichas de difracción PDF# 004-0802, 046-1043 y 015-086. La señal más intensa, ubicada a 40.5° , se atribuye al plano (111) de la aleación ternaria PtPdCo, mientras que la reflexión en 82.3° se asocia con el plano (222), lo cual refuerza la evidencia de formación de una aleación cúbica de tres componentes. Esta asignación se sustenta en el desplazamiento sistemático de los picos respecto a los valores de Pt puro: al incorporar átomos de Pd y Co (con diferentes radios atómicos) en la red de Pt, se produce una contracción o expansión del parámetro de celda, lo cual se traduce en cambios en las posiciones angulares de las señales de difracción. Así, la presencia de reflexiones bien definidas en esas

posiciones es indicativa de una integración efectiva de los tres metales en una estructura cristalina común, es decir, la formación de una aleación ternaria [159].

De acuerdo con la bibliografía consultada, las señales de difracción identificadas para los metales Pt, Pd y Co corresponden a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, face-centered cubic) [160-165].

Esta estructura es común en Pt y Pd, y es particularmente deseable en materiales catalíticos debido a su alta densidad de planos atómicos compactos, como el (111), los cuales ofrecen una mayor cantidad de sitios activos superficiales para reacciones electroquímicas. Aunque el cobalto metálico puede cristalizar en dos formas principales —hexagonal compacta (HCP) y cúbica centrada en las caras (FCC)—, en este caso adopta la estructura FCC, lo cual puede atribuirse a las condiciones específicas del método de síntesis empleado.

El procedimiento utilizado, basado en la sustitución y desplazamiento por ligandos organometálicos, favorece la formación de aleaciones sólidas bajo condiciones suaves, en las que los átomos metálicos se incorporan en una misma red cristalina sin inducir fases separadas. En estas condiciones, el Co tiende a acomodarse en la red FCC dominante de Pt y Pd, ya que su incorporación como elemento minoritario en una aleación permite la estabilización de esta fase aun cuando no sea la forma cristalina más estable del Co puro en estado metálico. Este fenómeno de estabilización estructural se conoce como acomodo epitáctico o acomodo por disolución sólida, y ocurre cuando el tamaño atómico y la energía de formación de la aleación lo permiten [166-167].

Además, se observó un claro desplazamiento hacia ángulos mayores en los principales planos de difracción de las muestras ternarias en comparación con los materiales monometálicos (Pt, Pd y Co), lo que confirma la formación de la aleación sólida. Este desplazamiento se interpreta como una contracción de la celda unitaria debido a la incorporación de átomos de menor radio atómico (como Co) en la red cristalina de Pt y Pd, lo cual es una evidencia clásica del efecto de aleación. En conjunto, la obtención de una fase única FCC homogénea indica una integración efectiva de los tres metales, sin formación de fases segregadas, lo cual es altamente

favorable para aplicaciones catalíticas por su impacto en la estabilidad estructural, la uniformidad de sitios activos y la eficiencia electrónica de los materiales [168-169].

Se puede apreciar que en el intervalo de 50° a 110° también se presentan señales de baja intensidad, que podrían corresponder a la presencia de óxidos metálicos o compuestos binarios residuales. Estas señales, aunque reducidas, fueron identificadas y etiquetadas conforme a las tarjetas PDF# 002-0770, 042-0866 y 027-1330 [170]. La formación de estos óxidos puede deberse a una oxidación parcial de los metales durante el proceso de síntesis o durante el secado térmico de los catalizadores. Si bien el método utilizado —basado en desplazamiento de ligandos y estabilización con octilamina— permite una buena integración de los metales en forma de aleación, no descarta completamente la posibilidad de oxidación superficial, especialmente en presencia de oxígeno disuelto o trazas de humedad. La detección de estas fases en pequeñas cantidades es común en materiales multimetálicos sintetizados por métodos húmedos, y su baja intensidad sugiere que no predominan en la muestra, pero deben ser consideradas al interpretar la actividad catalítica y la estabilidad del sistema [171-172].

Se calculó una aproximación del tamaño de cristalita utilizando la ecuación de Scherrer que se describe a continuación:

$$\beta = 0.9 / (\text{FWHM} \cos \theta)$$

Donde:

λ (1.54056 Å): es la longitud de onda de los rayos X,

0.9: el factor de forma para nanoestructuras hemisféricas

β : es el ancho a media altura

θ : es el ángulo de dispersión en radianes.

Los resultados del cálculo del tamaño de cristalita, presentados en la Tabla 5.2, muestran una clara tendencia decreciente con el incremento del contenido de cobalto en la aleación. El orden observado fue: $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10} < \text{Co}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Pt}_{20} < \text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C} < \text{Pt}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$, lo que indica que una mayor proporción de cobalto favorece la formación de partículas más pequeñas.

Esta disminución del tamaño de cristalita se debe a una combinación de factores estructurales y al método de síntesis empleado.

En primer lugar, el cobalto posee un radio atómico menor que el del platino y el paladio, por lo que su incorporación a la red FCC induce una contracción de la celda unitaria, como se refleja en el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos mayores. Esta contracción también puede generar más defectos en la red y restringir el crecimiento ordenado de los dominios cristalinos, resultando en cristalitas más pequeñas. En segundo lugar, el método de síntesis utilizado —basado en desplazamiento de ligandos con octilamina como agente estabilizante— influye notablemente en el tamaño de partícula. La octilamina actúa como una amina larga que estabiliza las especies metálicas durante la nucleación y el crecimiento. Es probable que tenga una mayor afinidad de coordinación con los precursores de Co, formando complejos más estables y ralentizando el crecimiento de las nanopartículas que contienen una alta proporción de este metal. Esta estabilización cinética limita la coalescencia de los núcleos metálicos y favorece una nucleación más controlada y dispersa, lo que se traduce en un menor tamaño final de cristalita. Dado que un menor tamaño de cristalita se asocia con una mayor área superficial activa y, por tanto, con un mayor número de sitios catalíticos disponibles, esta tendencia sugiere que el material con mayor contenido de cobalto debería presentar una mayor densidad de corriente cuando se analice mediante técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica [173-175]. Esto se debe a que la eficiencia catalítica mejora al maximizar el contacto entre el catalizador y el reactivo, lo cual es clave en procesos como la oxidación de metanol.

Tabla 5.2. Tamaño medio de cristalita de aleaciones trimetálicas y parámetros de red

Electrodo	d (nm)	a ₀ (nm)
Pt ₇₀ Co ₂₀ Pd ₁₀ /C	5.08	0.389
Pd ₇₀ Co ₂₀ Pt ₁₀ /C	4.8	0.3854
Co ₇₀ Pt ₂₀ Pd ₁₀ /C	3.14	0.364
Co ₇₀ Pd ₂₀ Pt ₁₀ /C	3.08	0.371

El tamaño promedio de nanopartículas determinado para las aleaciones ternarias PtPdCo/C en este estudio fue notablemente menor en comparación con los valores comúnmente observados en catalizadores Pt/C preparados por métodos tradicionales. Mientras que en los catalizadores obtenidos aquí los tamaños de cristalita fueron consistentemente menores a 3 nm, especialmente en las formulaciones ricas en cobalto, en otros estudios se han reportado valores superiores, en el rango de 4 a 6 nm, para catalizadores basados únicamente en Pt soportado sobre carbono.

Esta diferencia puede atribuirse principalmente al método de síntesis empleado. En nuestro caso, el uso de octilamina como agente estabilizante permitió un control más preciso sobre el crecimiento de las nanopartículas durante la nucleación y formación del sistema multimetálico. A diferencia de métodos más convencionales, como la reducción química con borohidruro o la impregnación seguida de calcinación, en los que es común observar un crecimiento más descontrolado y una mayor tendencia a la aglomeración, el uso de ligandos orgánicos largos como la octilamina genera un entorno de síntesis más controlado, limitando la coalescencia de los núcleos metálicos [176-177]. Se realizó un análisis de los cambios en las distancias interplanares y los parámetros de la red a partir de la Ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \lambda / (\sin \theta)$$

Como era de esperarse, las distancias interplanares obtenidas a partir del análisis de DRX variaron en función de la composición de las aleaciones, con valores que oscilan entre 2.103 y 2.225 Å. Específicamente, se observaron distancias de 2.189 Å para Pt₇₀Pd₁₀Co₂₀/C, 2.225 Å para Pd₇₀Pt₁₀Co₂₀/C, 2.103 Å para Co₇₀Pt₂₀Pd₁₀/C y 2.143 Å para Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C. Estos resultados concuerdan con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), característica de los metales nobles utilizados y sus combinaciones.

Al analizar los parámetros de red (presentados en la Tabla 5.2), se observa que estos se sitúan entre los valores correspondientes a los metales individuales: Co (0.3545 Å), Pd (0.3890 Å) y Pt (0.3900 Å). Esta tendencia confirma la formación de

una solución sólida en lugar de una mezcla física de fases separadas, ya que los valores intermedios reflejan una integración atómica efectiva entre los tres elementos dentro de la red cristalina. Además, es notable que todos los parámetros reticulares obtenidos son menores al valor típico del Pt monometálico, lo que indica una contracción estructural en la red del platino. Esta contracción puede explicarse por la incorporación de átomos con menor radio atómico, como el Co, que al integrarse en la red del Pt generan una deformación por compresión [178-179]. Este fenómeno, ampliamente documentado en sistemas multimetálicos, sugiere una modificación significativa en la geometría electrónica y estructural del Pt, lo cual puede tener implicaciones directas en su comportamiento catalítico, ya que afecta la densidad electrónica superficial y la energía de adsorción de los reactivos involucrados en la oxidación de metanol.

En conjunto, la variación sistemática en las distancias interplanares y parámetros de red con la composición metálica no solo respalda la formación de aleaciones homogéneas, sino que también complementa el análisis previo del tamaño de cristalita y su impacto catalítico, reafirmando que la síntesis empleada permitió un ajuste fino de la estructura cristalina en función de la proporción de Co, Pd y Pt.

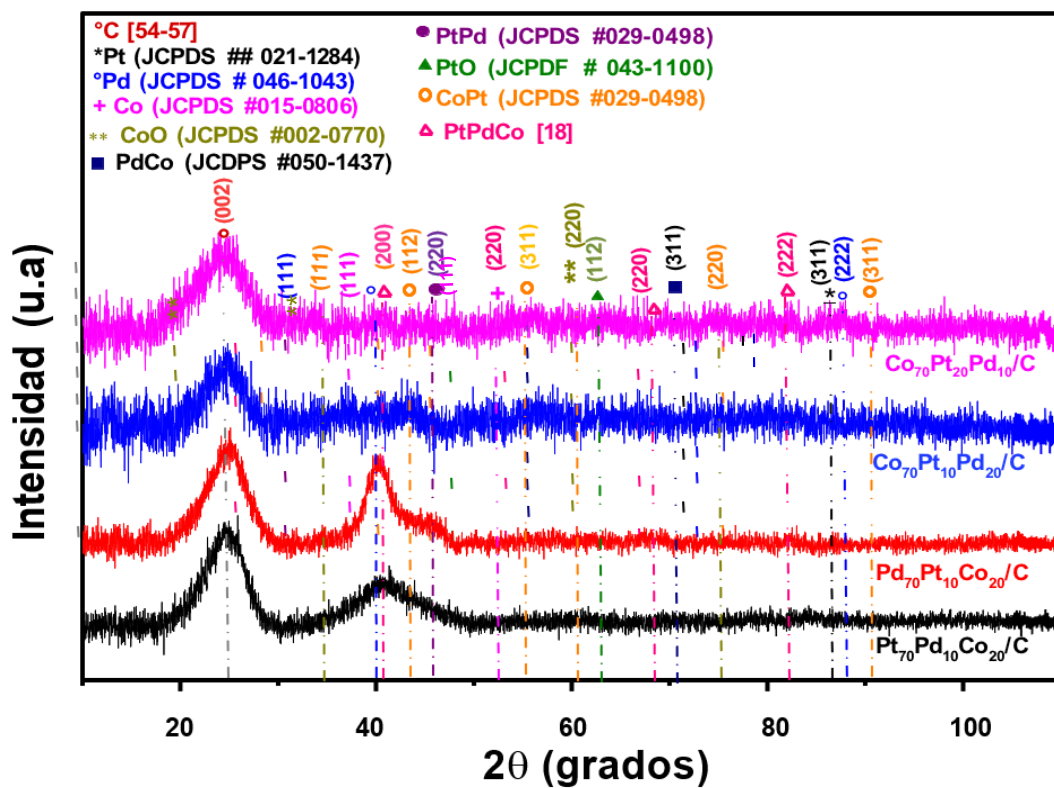


Figura 5.4. Difractograma de las aleaciones de PtPdCo/C estabilizadas con octilamina

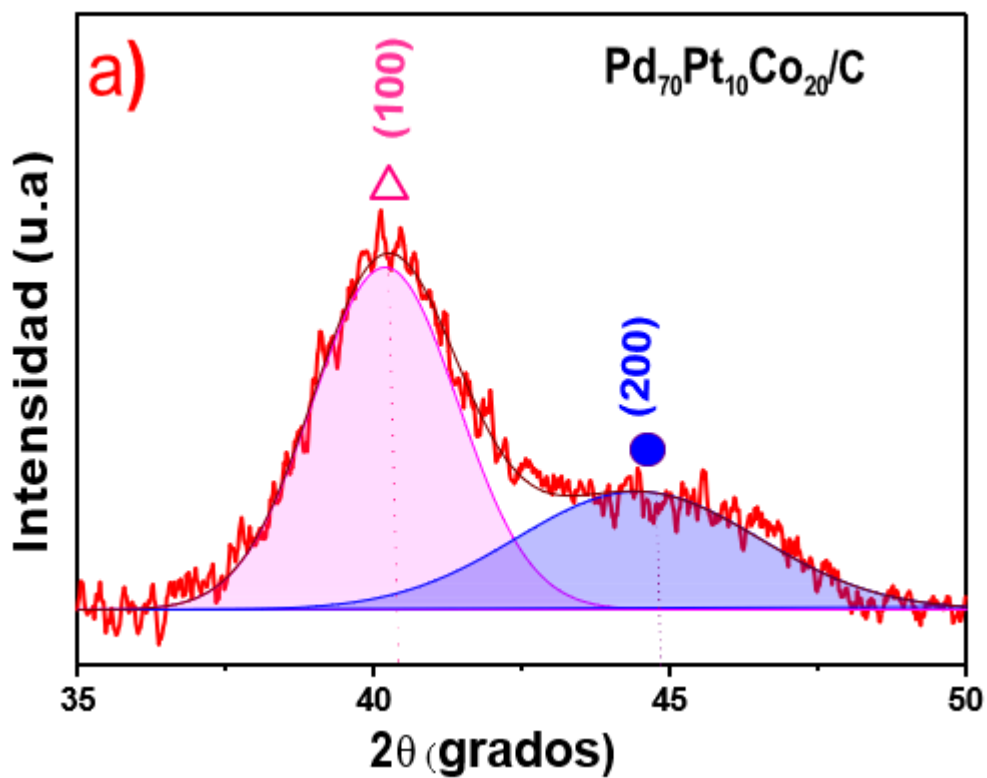


Figura 5.5. Deconvolución de las aleaciones ternarias $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$

Figura 5.5. Deconvolución de las aleaciones ternarias $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$

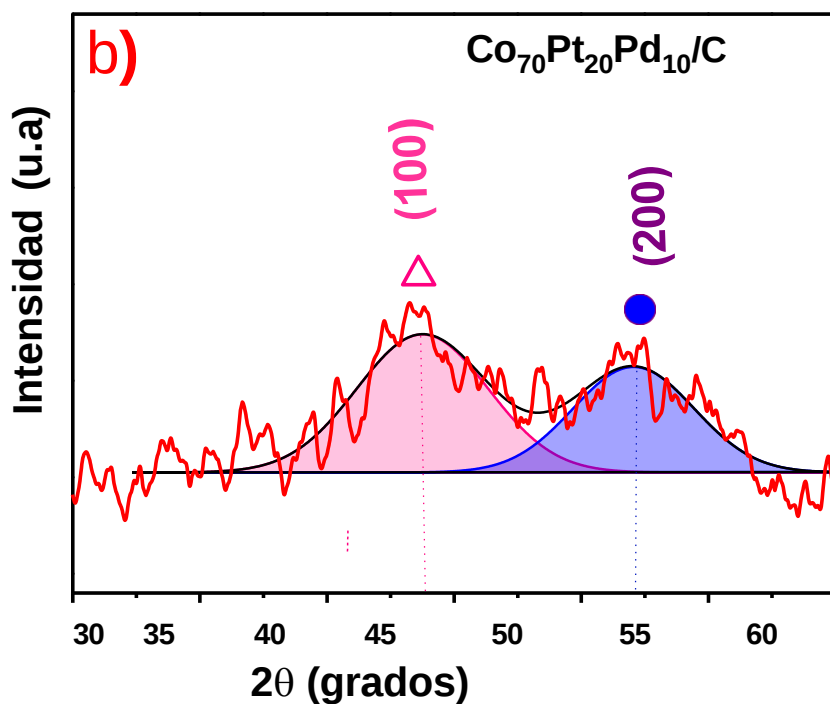


Figura 5.6. Deconvolución de las aleaciones ternarias $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$.

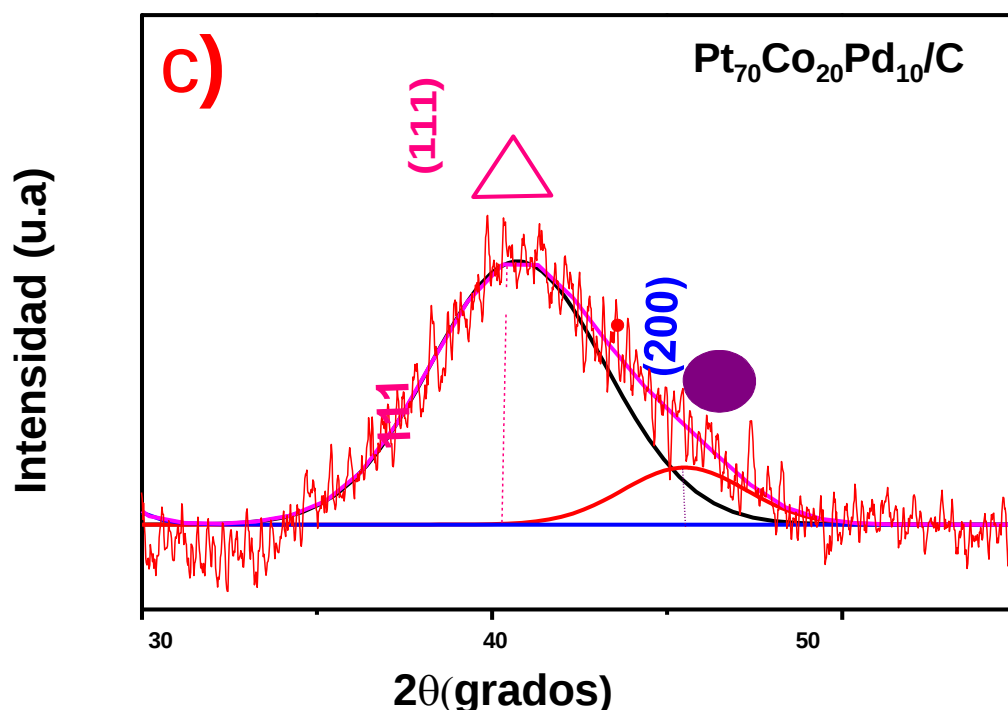


Figura 5.7. Deconvolución de las aleaciones ternarias $\text{Pt}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$.

5.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para complementar la caracterización fisicoquímica de los catalizadores, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para analizar la dispersión y tamaño de las nanopartículas de las aleaciones ternarias. La TEM emplea un haz de electrones transmitido a través de una muestra ultrafina, proporcionando imágenes con alta resolución espacial que permiten observar detalles a escala nanométrica. El análisis por TEM es esencial para evaluar la dispersión y distribución de las nanopartículas metálicas sobre el soporte de carbono. Una dispersión homogénea y un tamaño reducido de partículas aumentan la superficie activa disponible, lo cual es fundamental para maximizar la actividad catalítica en la oxidación directa del metanol. Además, permite identificar posibles agregados o segregaciones de los metales en las aleaciones ternarias. Estas acumulaciones se refieren a la acumulación local de uno o más metales en ciertas áreas de las nanopartículas, generando heterogeneidades en la composición química a nivel nanométrico lo que pueden afectar negativamente la actividad electrocatalítica durante la reacción de oxidación del metanol por varias razones:

Reducción de sitios activos sinérgicos: La sinergia entre Pt, Pd y Co es clave para mejorar la actividad catalítica y la resistencia a la intoxicación. Las segregaciones pueden generar zonas ricas en un solo metal, disminuyendo la interacción electrónica entre los metales y, por tanto, reduciendo la eficiencia catalítica.

Alteración de la adsorción de intermediarios: La oxidación del metanol implica la adsorción y descomposición de intermediarios reactivos, como CO, que pueden envenenar el catalizador. La segregación puede generar sitios con distinta afinidad química, afectando la capacidad de oxidar y remover estos intermediarios de forma óptima.

Diferencias en la estabilidad química y estructural: Zonas segregadas pueden presentar distinta resistencia a la corrosión o a cambios estructurales bajo las condiciones electroquímicas, lo que puede conducir a la degradación prematura del catalizador y pérdida de actividad con el tiempo.

Impacto en la transferencia electrónica: La distribución homogénea de los metales favorece una mejor transferencia electrónica entre los componentes de la aleación y el soporte, mientras que las segregaciones pueden generar barreras electrónicas locales que dificulten la eficiencia catalítica [180-181].

Por lo tanto, al observar la posible segregación de los metales en las nanopartículas a través de TEM, es importante considerar cómo esto puede influir en el desempeño del catalizador durante la oxidación del metanol. Cuando los metales no están distribuidos de manera homogénea y se agrupan en zonas específicas, se puede perder parte de la sinergia que se espera de la aleación ternaria PtPdCo. Esta sinergia es clave porque los diferentes metales aportan propiedades complementarias, como mejorar la actividad y la resistencia a la intoxicación por intermediarios como el CO. Si hay zonas donde predomina un solo metal, estas áreas podrían no ser tan eficientes para facilitar la oxidación completa del metanol, ya que la interacción electrónica entre los metales disminuye. Además, la segregación puede cambiar cómo se adsorben y se eliminan los intermediarios de la reacción, afectando directamente la eficiencia del proceso. Por otro lado, estas zonas concentradas también pueden ser menos estables ante las condiciones electroquímicas, lo que podría acelerar la degradación del catalizador. La presencia de segregaciones podría estar relacionada con el método de síntesis empleado [182].

En este trabajo, los catalizadores se prepararon mediante el método coloidal por transferencia de ligandos organometálicos, utilizando octilamina como agente estabilizante y mesitileno como solvente. Este método permite un control relativamente fino del tamaño de partícula, pero también puede inducir diferencias en la incorporación o reducción de los metales, especialmente si presentan distintas afinidades por los ligandos o diferentes velocidades de nucleación y crecimiento.

La Figura 5.8-5.11. muestra micrografías representativas obtenidas por TEM para cada una de las composiciones de las aleaciones ternarias PtPdCo/C. En general, se observa que las nanopartículas metálicas se encuentran bien dispersas sobre el soporte de carbono y presentan una microestructura predominantemente hemisférica. Esta morfología, cercana a la forma esférica, ha sido ampliamente reportada como indicativa de una buena estabilización coloidal durante el proceso de síntesis.

La formación de partículas con geometría hemisférica sugiere una nucleación y crecimiento controlados durante la etapa coloidal, lo cual puede atribuirse al papel de la octilamina como agente estabilizante y al ambiente apolar proporcionado por el mesitileno como solvente.

Este tipo de forma favorece una exposición homogénea de las superficies activas y puede contribuir a una distribución más uniforme de los sitios catalíticos, lo cual es deseable para lograr un mejor desempeño electrocatalítico. En este caso, los parámetros de síntesis empleados favorecieron que el soporte de carbono Vulcan actuara como centro de nucleación para el crecimiento de las nanopartículas metálicas. Esta interacción temprana entre el precursor metálico y la superficie del soporte contribuyó a evitar el fenómeno de maduración de Ostwald, en el cual las partículas más pequeñas tienden a disolverse y redepositarse sobre partículas más grandes, generando una distribución de tamaño más amplia y una pérdida de superficie activa. La supresión de este fenómeno permitió obtener una distribución de tamaño de partícula más estrecha, mejorando la uniformidad del sistema catalítico [183].

La buena dispersión observada y el control sobre el crecimiento de las partículas sugieren una interacción efectiva entre los precursores metálicos y la superficie del soporte, lo cual resulta fundamental no solo para la estabilidad del catalizador, sino también para una transferencia de carga eficiente durante la reacción de oxidación directa de metanol.

Los histogramas de distribución de tamaño de partícula, presentados de igual manera en la Figura 5.8-5.11, se construyeron analizando al menos 150 nanopartículas por muestra utilizando el software ImageJ. Esta evaluación estadística permitió cuantificar de manera representativa la distribución de tamaños en cada composición. Como

puede observarse se seleccionaron las micrografías más representativas para cada aleación.

En el caso de la aleación $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{Vulcan}$, se obtuvo un patrón de difracción de electrones en modo de haz seleccionado (SAED), procesado mediante el software Gatan, donde puede observarse un anillo difuso alrededor del centro. Este tipo de patrón es característico de materiales con estructura cristalina policristalina, es decir, formados por dominios cristalinos con diferentes orientaciones. La visibilidad de este anillo sugiere que las nanopartículas presentan un cierto grado de orden estructural y tamaño de partícula suficientemente definido para producir una señal coherente de difracción.

Si bien no se logró obtener patrones de difracción igualmente definidos para las demás composiciones, posiblemente por diferencias en tamaño de partícula, orientación de los dominios o grado de cristalinidad local, la presencia del anillo en esta muestra permitió estimar distancias interplanares a través del software. Estas distancias pueden correlacionarse con los valores obtenidos por difracción de rayos X (DRX), y en conjunto, respaldan la presencia de una fase cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), común en aleaciones de platino.

Cabe señalar que este análisis no implica que esta composición en particular tenga un desempeño catalítico superior, sino que se logró obtener información estructural más clara desde el punto de vista de la microscopía electrónica, lo cual aporta a la caracterización global del sistema.

En el caso del catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{Vulcan}$ y $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{Vulcan}$ también se logró obtener un patrón de difracción de electrones (SAED), aunque con un anillo más tenue y menos definido en comparación con la aleación $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}$. Esta menor definición puede atribuirse a variaciones en el tamaño y orientación de los dominios cristalinos o al nivel de orden estructural en las nanopartículas, factores que afectan la intensidad y claridad de la señal de difracción. No obstante, la presencia de este anillo, aunque débil, sugiere que el material conserva características cristalinas que pueden correlacionarse con una estructura tipo fcc, tal como se corroboró mediante el análisis de DRX.

De este modo, el análisis conjunto de TEM y DRX refuerza la evidencia sobre la naturaleza estructural del catalizador, y valida el uso del anillo de difracción como herramienta complementaria para confirmar la fase cristalina predominante en el material.

Se observó que el tamaño promedio de partícula de las nanoestructuras estabilizadas oscila entre 3 y 4 nm, en concordancia con los valores estimados mediante difracción de rayos X (DRX). El orden descendente del tamaño promedio, junto con su respectiva desviación estándar, fue el siguiente: $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ (4.8 ± 1.12 nm) > $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ (4.00 ± 1.20 nm) > $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Pd}_{20}/\text{C}$ (3.64 ± 1.71 nm) > $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ (3.21 ± 1.10 nm). Los tamaños individuales de partícula observados en las micrografías se encontraron en un rango que va desde 1.8 nm hasta 10 nm, lo cual indica una distribución moderadamente amplia pero dentro del intervalo típico reportado para catalizadores preparados por métodos coloidales. En términos generales, se ha reportado que una disminución en el tamaño promedio de partícula puede favorecer el rendimiento electrocatalítico debido al aumento en el área superficial expuesta y, por tanto, en la cantidad de sitios activos disponibles. En este estudio, el catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ presentó el tamaño promedio más pequeño (3.21 nm) y, coincidentemente, mostró un mejor desempeño electroquímico en la reacción de oxidación de metanol.

Además del tamaño promedio, la desviación estándar obtenida en cada sistema permite evaluar la dispersión en la distribución de tamaños de partícula. Una menor desviación estándar puede indicar un proceso de nucleación y crecimiento más controlado durante la síntesis, lo cual favorece la homogeneidad estructural. En este sentido, el catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ no solo presentó el menor tamaño promedio, sino también una de las desviaciones estándar más bajas (± 1.10 nm), lo que sugiere una distribución más uniforme de las nanopartículas. Esta homogeneidad puede traducirse en una respuesta electroquímica más reproducible y estable, al evitar la presencia de partículas excesivamente grandes o demasiado pequeñas que puedan comportarse de manera diferente durante la reacción de oxidación de metanol. No obstante, al igual que con el tamaño promedio, la dispersión por sí sola no determina la actividad catalítica, por lo que su interpretación debe hacerse en conjunto con la información estructural y electroquímica obtenida por otras técnicas.

Se calculó un valor cuantitativo para la dispersión de nanopartículas utilizando la fórmula de Van der Klink. La fórmula de Van der Klink se utiliza para cuantificar la dispersión de nanopartículas sobre un soporte, especialmente en catalizadores heterogéneos. Esta fórmula te permite obtener un valor numérico que representa qué tan eficientemente están distribuidas las partículas metálicas sobre el soporte (como el carbono Vulcan).

$$NT=2\pi (d)^3; NT=10 I3 -5 I2; NS=10I2-20I+12$$

En esta ecuación;

NT: es el número total de átomos,

NS: el número de átomos de la superficie

I: el número de capas,

a: es el parámetro de red y

d: es el tamaño de partícula del sistema (nm).

A partir de la ecuación de Van der Klink, se estimaron los valores de dispersión superficial para las aleaciones ternarias, considerando los diámetros promedio de partícula obtenidos por TEM. Los resultados indican que la dispersión para Pt₇₀Co₂₀Pd₁₀/C fue de 25.26%, mientras que para Pd₇₀Co₂₀Pt₁₀/C, Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C y Co₇₀Pt₂₀Pd₁₀/C se obtuvieron valores de 30.00%, 34.55% y 31.61%, respectivamente. Destaca el sistema Co₇₀Pt₂₀Pd₁₀/C por presentar el mayor porcentaje de dispersión, lo cual concuerda con su menor tamaño de partícula promedio. Esta combinación sugiere una mayor proporción de átomos metálicos expuestos en la superficie, lo que potencialmente incrementa el número de sitios activos disponibles durante la reacción de oxidación de metanol.

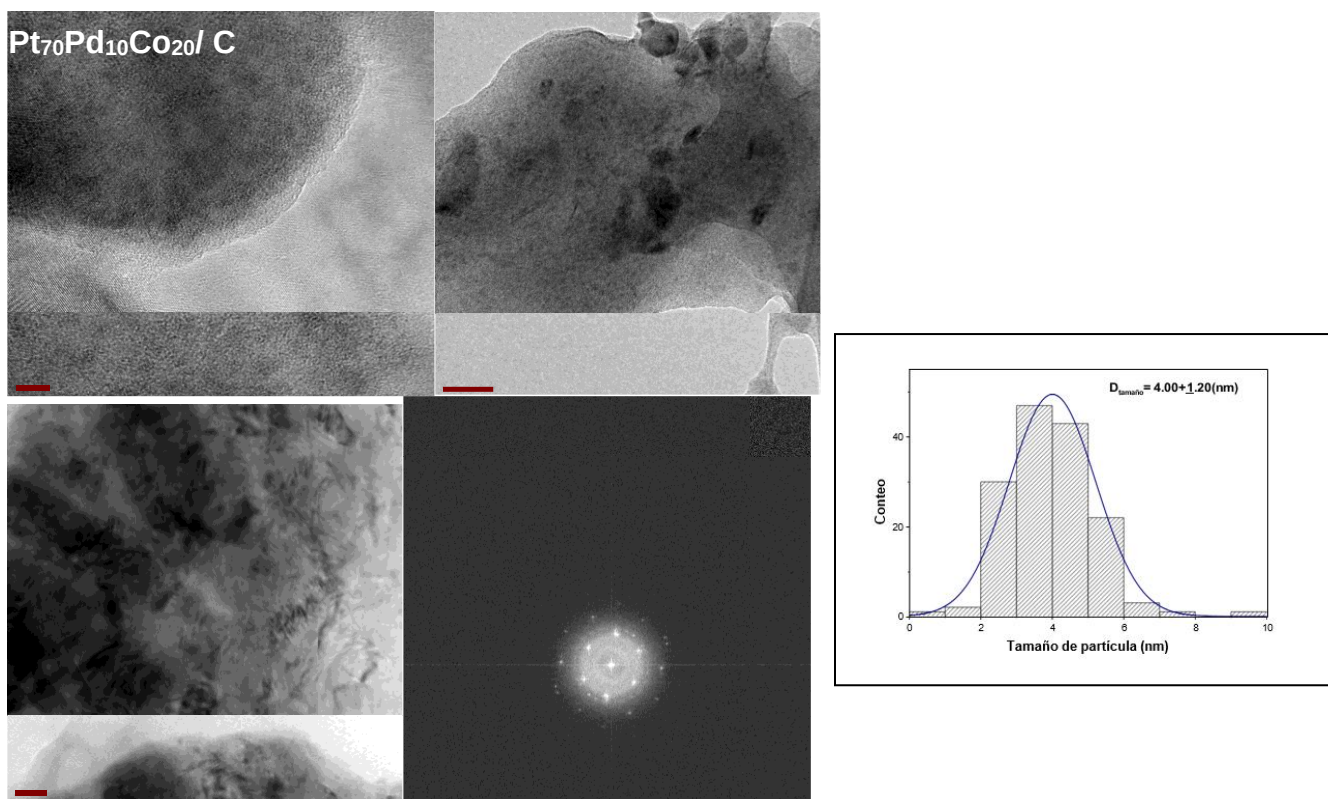


Figura 5.8. Micrografía de la aleación de $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$

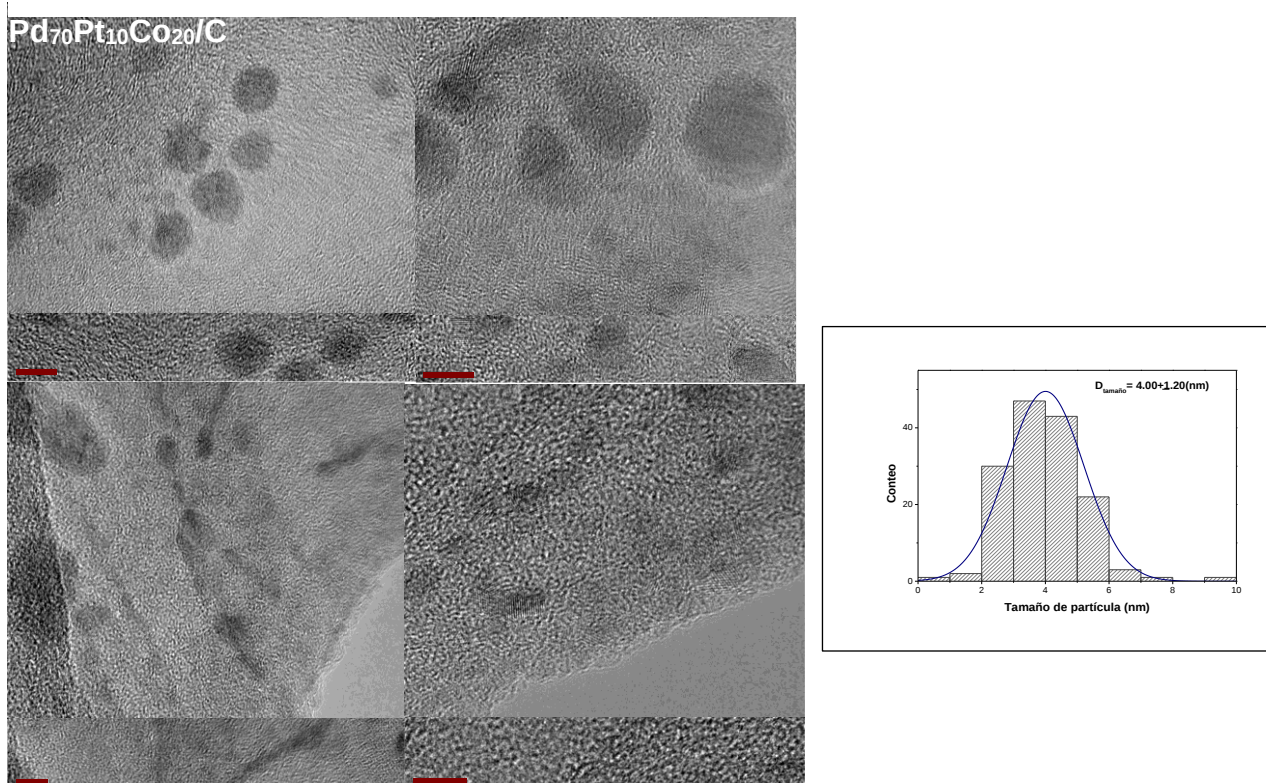


Figura 5.9. Micrografía de la aleación de $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$

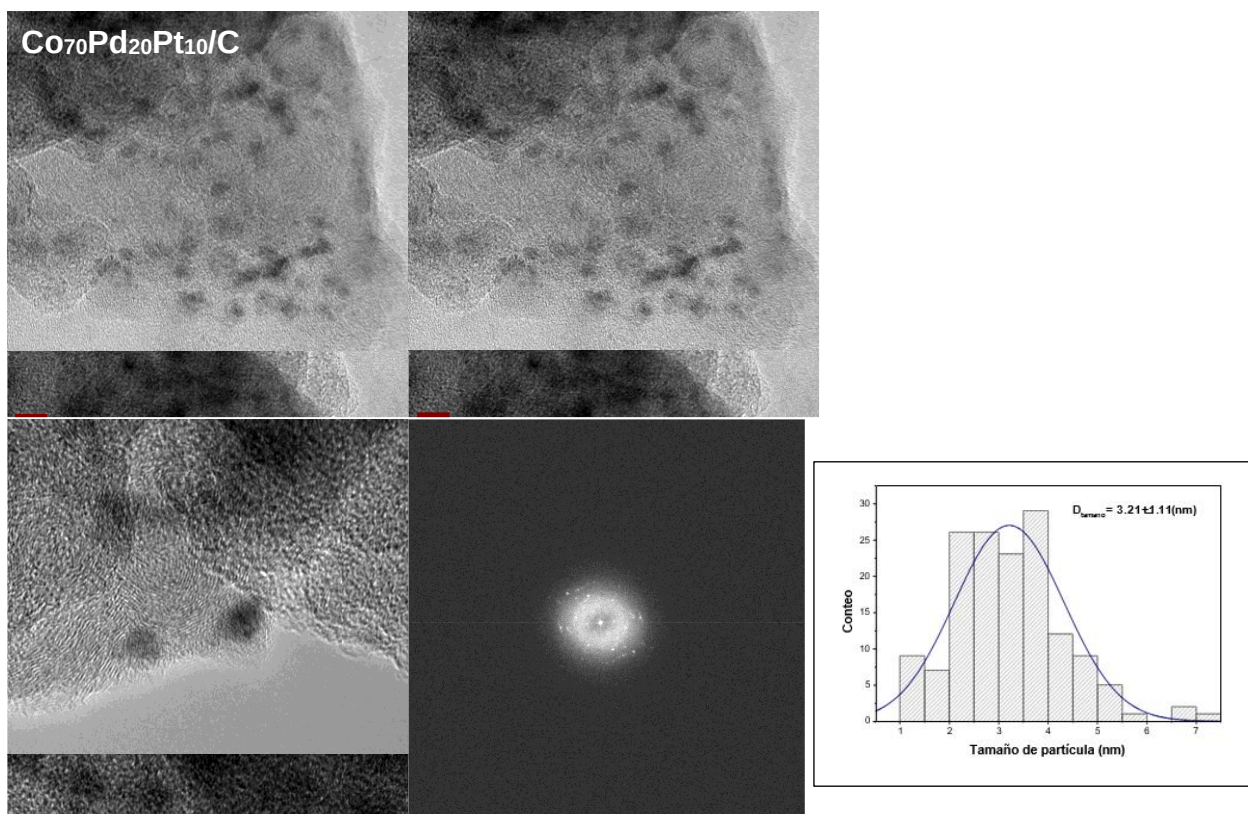


Figura 5.10. Micrografía de las aleaciones de $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$

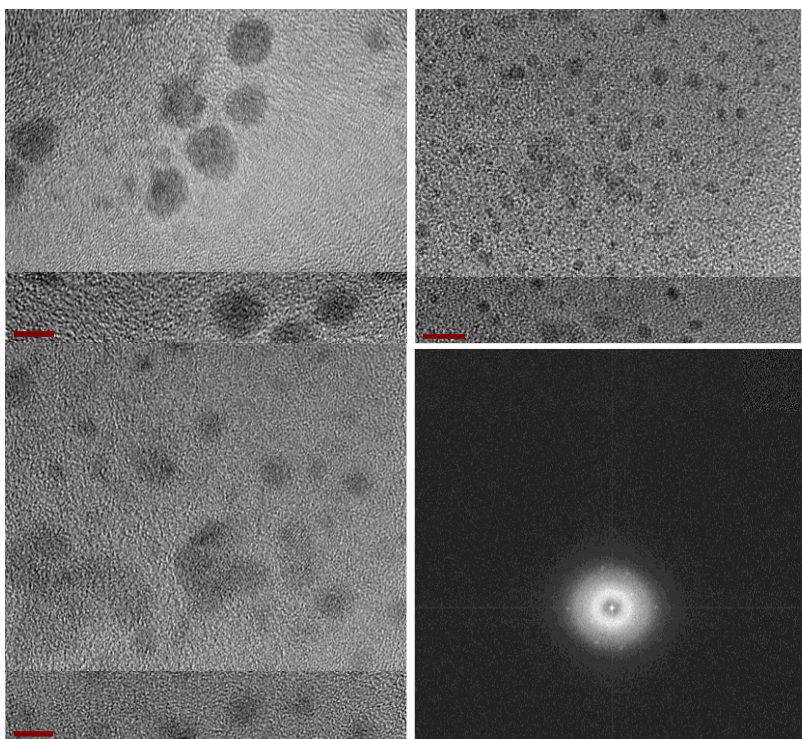


Figura 5.11 Micrografía de la aleación de $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$

XPS

Se realizaron análisis de XPS (espectroscopía de fotoelectrones por rayos X) con el propósito de determinar la composición superficial y el estado químico de los catalizadores ternarios PtPdCo. Esta técnica permite identificar los elementos presentes en la superficie de los materiales, así como sus estados de oxidación y el entorno químico inmediato. En XPS, la muestra es irradiada con rayos X, lo que provoca la emisión de electrones desde los átomos superficiales; la energía cinética de estos electrones es medida y, a partir de ella, se determina la energía de enlace característica de cada elemento. Esto proporciona información precisa sobre la presencia de especies metálicas, oxidadas o combinadas, y permite cuantificar la proporción relativa de cada una en la capa superficial de los catalizadores, típicamente de unos pocos nanómetros de espesor, como se muestra en las Figuras 5.11–5.13, donde se presentan los espectros XPS de los catalizadores PtPdCo/C en diferentes proporciones.

El análisis se centró en las regiones Pt 4f, Pd 3d, Co 2p y O 1s lo que permitió obtener un perfil detallado de los estados de oxidación de cada elemento. Estos datos son de gran relevancia para la evaluación de la actividad catalítica, ya que la eficiencia de la oxidación de metanol depende de la disponibilidad de sitios activos metálicos y de la capacidad de los metales de transición para facilitar la formación y eliminación de intermediarios adsorbidos, como COads. En este sentido, los resultados de XPS proporcionan información complementaria a los estudios electroquímicos, ya que permiten correlacionar la composición y los estados electrónicos de la superficie con la actividad observada en técnicas como voltametría cíclica, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica. De manera preliminar, esta caracterización ayuda a anticipar qué catalizadores podrían presentar mejor desempeño y resistencia al envenenamiento superficial durante la oxidación de metanol.

En el caso del platino, el pico Pt 4f (80–69 eV) fue deconvolucionado en cuatro contribuciones correspondientes a las transiciones Pt 4f_{5/2} y Pt 4f_{7/2}. Los resultados muestran que las especies predominantes corresponden a Pt⁰ (Pt⁰ 4f_{5/2} y Pt⁰ 4f_{7/2}), mientras que la fracción de especies oxidadas Pt²⁺ (Pt²⁺ 4f_{5/2} y Pt²⁺ 4f_{7/2}) es notablemente menor [184]. Este hallazgo indica que el proceso de síntesis logró generar una superficie principalmente metálica, característica que favorece la transferencia electrónica y la

adsorción de intermediarios durante la oxidación de metanol (MOR). La presencia residual de Pt^{2+} probablemente se deba a la oxidación superficial durante la exposición al aire, un fenómeno habitual en nanopartículas con alta relación superficie-volumen.

Estos resultados son consistentes con los datos obtenidos mediante DRX, donde se observan picos cristalográficos correspondientes a Pt metálico, confirmando la preservación de la estructura cristalina y la formación de nanopartículas bien definidas. Asimismo, los estudios de TEM evidencian una morfología homogénea y una dispersión uniforme de las partículas de Pt sobre el soporte, lo que respalda la interpretación de XPS sobre la disponibilidad de sitios activos accesibles en la superficie. La combinación de estas técnicas permite comprender no solo la composición superficial, sino también la relación entre estructura cristalina y morfología nanométrica, factores que son determinantes para la actividad catalítica.

De manera complementaria, la información de XPS proporciona una base para correlacionar la composición superficial con el desempeño observado en las posteriores pruebas electroquímicas. La predominancia de Pt^0 , junto con la adecuada dispersión y cristalinidad confirmada por TEM y DRX, sugiere que los sitios activos del catalizador están estructural y electrónicamente preparados para facilitar la oxidación de metanol y la eliminación de intermediarios, aspectos que serán evaluados más adelante mediante técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas.

En la región Pd 3d (350–325 eV), los espectros se ajustaron considerando entre cuatro y ocho contribuciones correspondientes a Pd 3d_{5/2} y Pd 3d_{3/2}, dependiendo del solapamiento con señales de Pt. Los resultados evidencian la coexistencia de especies Pd(0) y Pd(II), lo que indica que la superficie del catalizador combina fracciones metálicas y oxidadas. La presencia de Pd(0) facilita la conductividad electrónica y la activación de moléculas de metanol, mientras que Pd(II) puede generar oxo-especies superficiales (Pd–OH), las cuales intervienen en la eliminación de CO adsorbido, contribuyendo a mantener sitios activos libres para la reacción de oxidación y mejorando la dinámica superficial del catalizador. Estos hallazgos se correlacionan directamente con los resultados de DRX. Los picos correspondientes a Pd, asignados a los planos Pd(111) ($\sim 40.1^\circ 2\theta$), Pd(200) ($\sim 46.7^\circ 2\theta$) y Pd(220) ($\sim 68.1^\circ 2\theta$), confirman la presencia de fases metálicas bien cristalizadas. La existencia de estos dominios cristalinos estables respalda que la fracción

Pd(0) detectada por XPS proviene de estructuras con alta estabilidad superficial y consistencia estructural, lo que favorece la disponibilidad de sitios activos para la adsorción de metanol y la oxidación de intermediarios como COads. Además, la identificación de estas fases cristalinas permite relacionar la homogeneidad y el tamaño de los dominios metálicos con la dispersión observada en TEM, evidenciando una distribución uniforme de partículas que optimiza la exposición de superficies activas y la eficiencia electrónica en el catalizador.

En la región Pt 4f (80–69 eV), los espectros fueron deconvolucionados en cuatro contribuciones correspondientes a Pt 4f_{5/2} y Pt 4f_{7/2}, evidenciando que la superficie está dominada por Pt⁰, con una fracción menor de Pt²⁺, probablemente asociada a oxidación superficial por exposición al aire. Esta presencia mayoritaria de Pt metálico sugiere una buena capacidad para facilitar la transferencia electrónica y la adsorción de intermediarios durante la oxidación de metanol. En la región Pd 3d (350–325 eV), los espectros se ajustaron considerando entre cuatro y ocho contribuciones correspondientes a Pd 3d_{5/2} y Pd 3d_{3/2}, dependiendo del solapamiento con Pt, mostrando coexistencia de Pd(0) y Pd(II), donde la fracción metálica contribuye a la conductividad electrónica y a la activación de metanol, mientras que Pd(II) puede generar oxo-especies superficiales (Pd–OH) que facilitan la oxidación de COads. Por su parte, los espectros Co 2p presentan energías de enlace características de Co²⁺ (CoO) y Co³⁺ (Co₂O₃), así como la posible formación de Co₃O₄, indicando que los óxidos de cobalto están presentes en la superficie y pueden participar en procesos redox que favorecen la generación de especies oxigenadas capaces de asistir en la regeneración de sitios activos de Pt y Pd.

El análisis de la región O 1s respalda esta observación, confirmando la presencia de enlaces oxígeno-metal (M–O) y oxígeno-hidroxilo-metal (M–OH, con M = Pt, Pd o Co). La deconvolución reveló cuatro bandas principales: la primera asociada al óxido de cobalto tipo espinela (Co₃O₄), mientras que las restantes se relacionan con oxígeno adsorbido en la superficie metálica, vacancias de oxígeno, especies hidroxilo y la posible adsorción físico-química de agua en defectos superficiales (O_{adsorbato}). Estas especies superficiales pueden actuar como centros activos adicionales, modulando tanto la actividad catalítica como la estabilidad de los materiales y proporcionando un entorno químico adecuado para la adsorción y oxidación de intermediarios como COads.

Cabe destacar que durante la deconvolución de los espectros se observaron desplazamientos sutiles en las posiciones de los picos y variaciones en las áreas relativas de cada componente, las cuales dependen directamente de la composición de los catalizadores ternarios PtPdCo. Estos cambios reflejan interacciones electrónicas entre los metales nobles (Pt, Pd) y el metal de transición (Co), que pueden inducir modificaciones en la densidad de estados electrónicos de la superficie y, por ende, en la energía de adsorción de las especies reactivas involucradas en la oxidación de metanol. En particular, la presencia de Co en diferentes estados de oxidación (Co^{2+} , Co^{3+} y Co_3O_4) puede provocar efectos de donación y aceptación de electrones sobre los metales nobles, modulando su carácter electrónico y facilitando tanto la activación de moléculas de metanol como la desorción de intermediarios inhibidores como COads. Este fenómeno es especialmente relevante para la MOR, ya que la eficiencia catalítica no depende únicamente de la cantidad de sitios activos metálicos, sino también de cómo estos sitios interactúan electrónicamente con su entorno. La combinación de Pt^0 y Pd^0 , junto con especies oxidadas de Co y grupos oxohidroxilados, genera un equilibrio entre actividad y estabilidad superficial, creando un entorno químico que optimiza la adsorción de metanol, la generación de especies oxigenadas y la eliminación de intermediarios que podrían bloquear los sitios activos. La modulación electrónica inducida por la interacción Pt–Co–Pd puede, por tanto, disminuir la energía de activación de las reacciones superficiales y mejorar la resistencia al envenenamiento por CO, uno de los principales retos en catalizadores basados en Pt para la MOR.

Además, los cambios observados en los picos de XPS permiten inferir diferencias sutiles en la distribución superficial de los metales en cada catalizador, lo que se alinea con los resultados de TEM, que muestran una dispersión homogénea de partículas y la presencia de dominios cristalinos bien definidos. La relación entre la fracción metálica y la presencia de óxidos superficiales también indica que los catalizadores presentan un balance adecuado entre sitios activos y especies oxohidroxiladas, asegurando que la superficie pueda sostener una alta actividad catalítica sin comprometer la estabilidad a lo largo de las reacciones.

En conjunto, el análisis de XPS demuestra que los catalizadores PtPdCo poseen una superficie rica en especies metálicas de Pt y Pd, complementada con óxidos de Co y grupos oxohidroxilados, creando un entorno químico y electrónico que favorece la

adsorción de reactantes y la rápida oxidación de intermediarios. Esta combinación no solo promueve una mayor actividad electroquímica, sino que también aumenta la tolerancia al envenenamiento por CO, validando la estrategia de incorporar cobalto como modulador de la estructura electrónica y química de la superficie. La variación en la composición y en los estados de oxidación detectada por XPS ofrece información clave para correlacionar estos resultados con la actividad observada en posteriores pruebas electroquímicas de MOR, proporcionando una base para interpretar cómo la estructura superficial impacta directamente en la eficiencia catalítica.

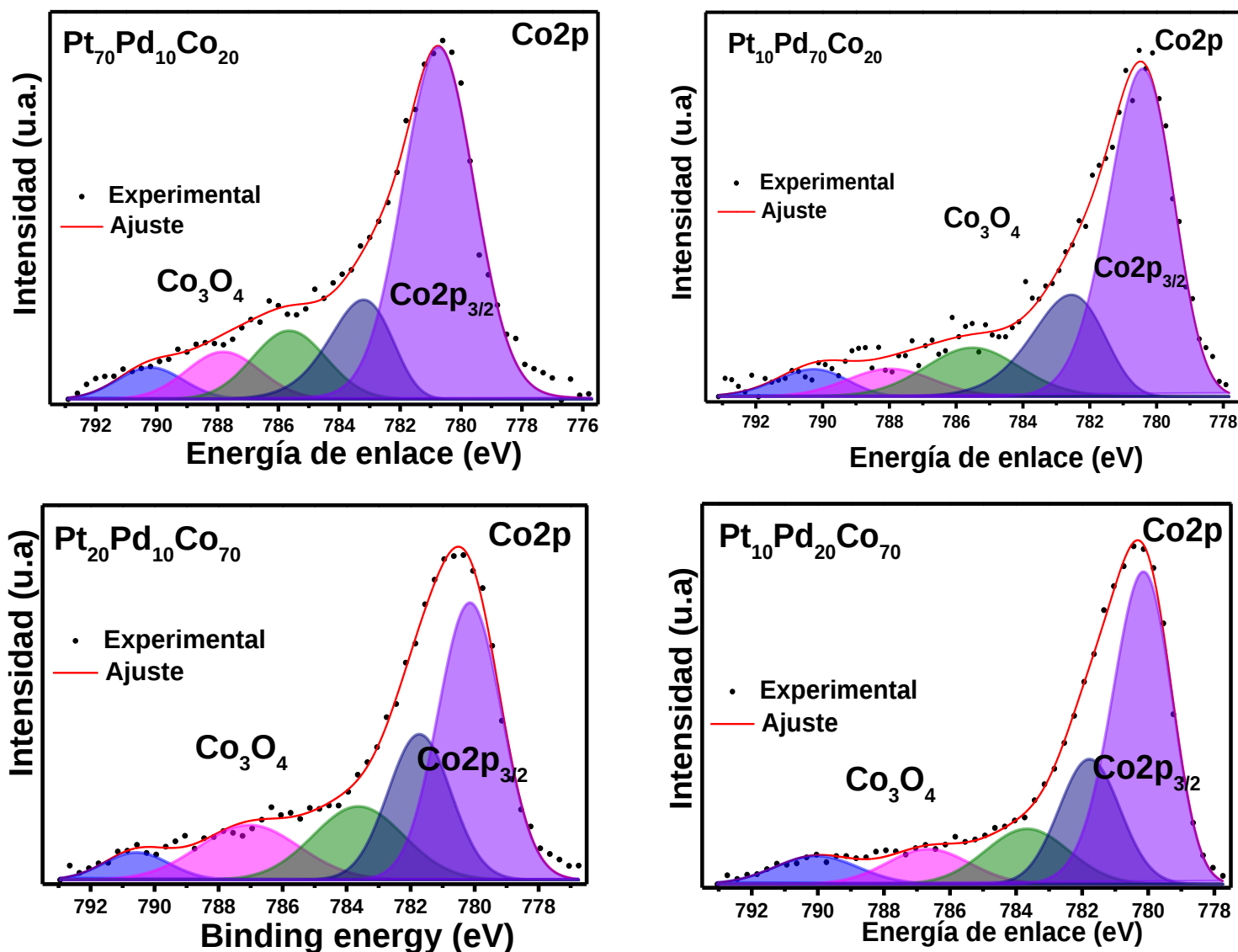


Figura 5.12. Espectro XPS correspondiente a la región Co 2p de la aleación PtPdCo/C, en el cual se identifican las contribuciones asociadas a los distintos estados de oxidación del cobalto.

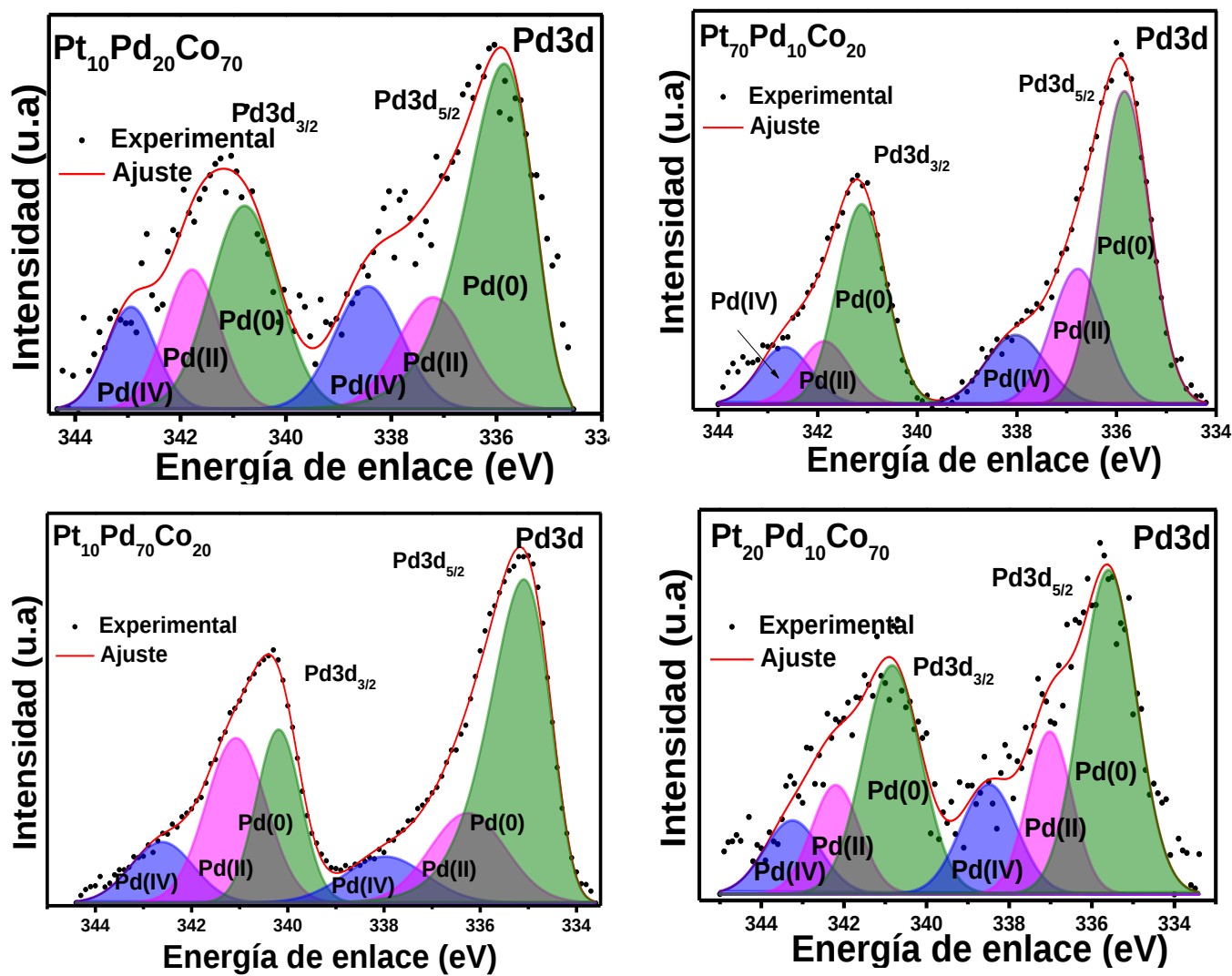


Figura 5.13. Espectro XPS correspondiente a la región Pd 3d de la aleación PtPdCo/C, mostrando las señales características del paladio y sus posibles estados de oxidación.

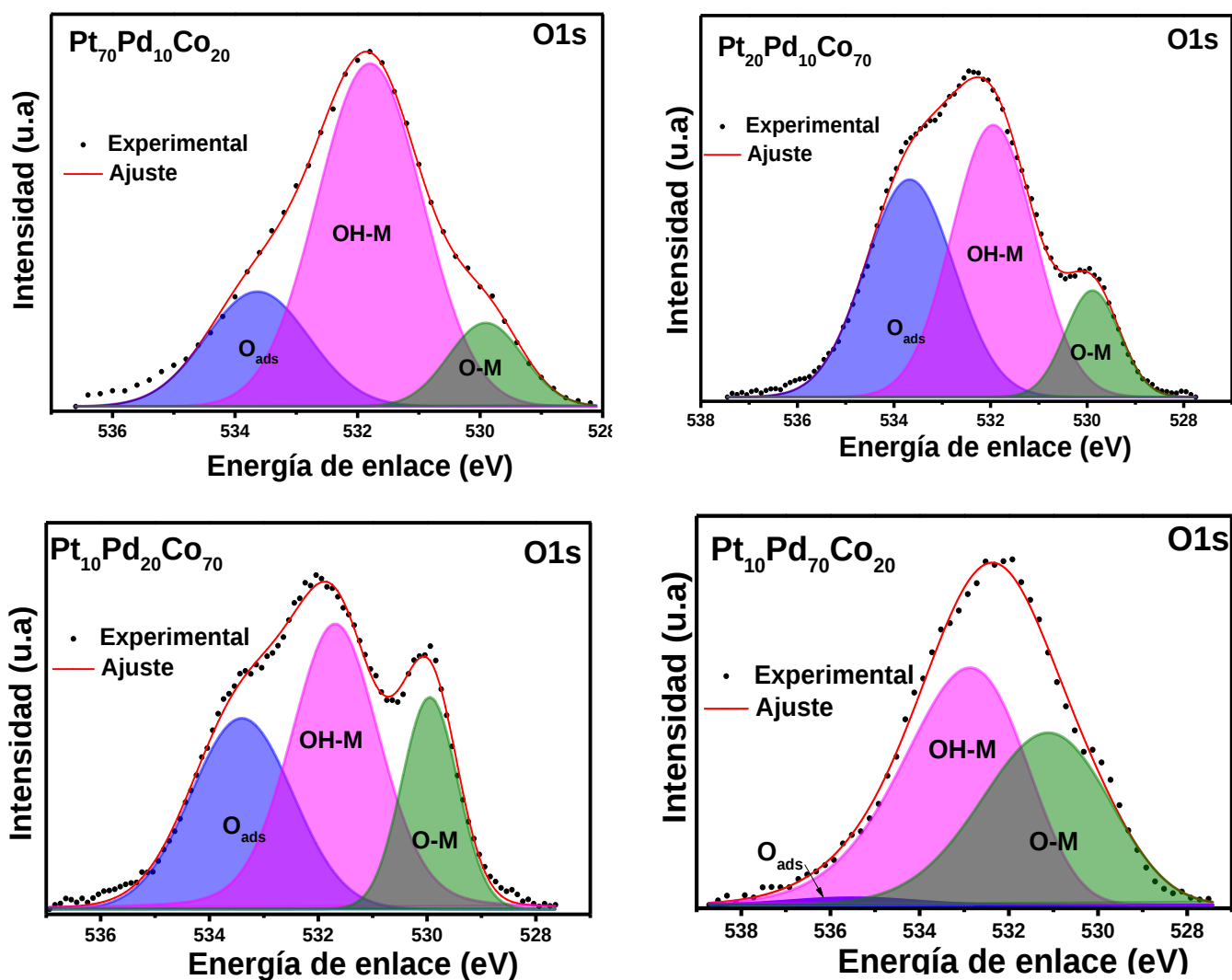


Figura 5.14. Espectro XPS correspondiente a la región O 1s de la aleación PtPdCo/C, donde se aprecian las señales relacionadas con las especies oxigenadas adsorbidas en la superficie del catalizador.

5.4. Pruebas electroquímicas

Para la evaluación de los procesos de óxido-reducción, la estabilidad electroquímica del material y su resistencia a la transferencia de carga, se emplearon técnicas electroquímicas avanzadas, tales como la voltametría cíclica (CV), la cronoamperometría (CA) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La voltametría cíclica permite analizar la actividad electroquímica de los electrocatalizadores mediante la aplicación de un barrido de potencial y el registro de la corriente resultante, lo que proporciona información sobre los procesos redox reversibles e irreversibles en la superficie del electrodo. La cronoamperometría, en cambio, se basa en la aplicación de un potencial constante durante un periodo determinado, lo que permite estudiar la estabilidad temporal del catalizador, así como la cinética de las reacciones de transferencia electrónica. Por su parte, la espectroscopía de impedancia electroquímica permite descomponer la respuesta del sistema frente a una señal de corriente alterna de baja amplitud en un amplio rango de frecuencias, facilitando la identificación de resistencias internas, fenómenos de difusión y capacidades asociadas al sistema electroquímico. En conjunto, estas técnicas ofrecen una caracterización integral del desempeño y la durabilidad de los catalizadores ternarios desarrollados para aplicaciones en celdas de combustible.

CV (voltametría cíclica)

En la Tabla 5.4 se presentan los materiales caracterizados mediante voltametría cíclica. Es importante mencionar que se incluyó un material con una proporción del 10 % en peso de níquel, el cual no fue considerado en el análisis comparativo final, debido a la ausencia de otras formulaciones de aleaciones PtPdNi que permitieran establecer una comparación sistemática. Sin embargo, dado que este material ya había sido previamente estudiado, se incorpora en el presente trabajo con el objetivo de proporcionar una referencia adicional que pueda resultar útil en investigaciones futuras relacionadas con sistemas catalíticos multimetálicos.

Tabla 5.4. Composición teórica de los materiales caracterizados por CV.

Composición teórica
Pt ₇₀ Pd ₂₀ Co ₁₀ /C
Pt ₇₀ Co ₂₀ Pd ₁₀ / C
Pd ₇₀ Co ₂₀ Pt ₁₀ / C
Co ₇₀ Pd ₂₀ Pt ₁₀ / C
Pd ₇₀ Pt ₂₀ Ni ₁₀ /C

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica clave para la caracterización de materiales electrocatalíticos, ya que permite observar directamente los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar en la superficie del catalizador mediante el registro de la corriente generada al aplicar un barrido de potencial en ambos sentidos (anódico y catódico) [185]. En este trabajo, se aplicó esta técnica para evaluar el comportamiento de los catalizadores ternarios PtPdCo frente a la reacción de oxidación de metanol (MOR), a partir del análisis de la densidad de corriente obtenida durante los barridos voltamperométricos. En los perfiles experimentales se identificaron señales características de la MOR, cuya intensidad y forma permitieron inferir distintos aspectos del desempeño catalítico. La densidad de corriente anódica máxima se empleó como indicador de la actividad del catalizador, observándose diferencias significativas entre las formulaciones estudiadas. Una mayor densidad de corriente implica una mayor eficiencia para promover la reacción, lo cual refleja una interacción favorable entre los componentes metálicos. Por otro lado, también se evidenciaron comportamientos relacionados con la formación de especies intermediarias, como CO, cuya presencia tiende a envenenar la superficie activa; sin embargo, en algunos casos se observó una recuperación de la corriente en el ciclo inverso, lo que sugiere una posible capacidad de autolimpieza. Finalmente, al aplicar múltiples ciclos, se analizó la estabilidad electroquímica de los materiales, observándose tanto casos de buena retención de actividad como otros con deterioro progresivo. Estos resultados iniciales permiten establecer tendencias en el desempeño de los catalizadores, las cuales se discuten a continuación con base en los perfiles voltamperométricos obtenidos.

Las mediciones de voltametría cíclica (CV) se realizaron en un intervalo de potencial

comprendido entre -0.9 V y 0.55 V, utilizando un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$) como electrodo de referencia, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de trabajo de carbón vítreo modificado con los catalizadores PtPdCo. El intervalo de potencial utilizado en las mediciones, se seleccionó estratégicamente tras realizar múltiples pruebas preliminares con el objetivo de determinar la ventana de potencial más adecuada para evaluar la actividad electroquímica de los catalizadores PtPdCo en la reacción de oxidación de metanol. Durante estas pruebas iniciales, se exploraron intervalos más amplios y estrechos para identificar en qué intervalos se manifestaban los procesos electroquímicos relevantes sin inducir reacciones secundarias no deseadas ni degradar los materiales [186]. Como resultado, se estableció que el intervalo de -0.9 V a 0.55 V abarcaba de manera integral los fenómenos de interés, permitiendo observar claramente tanto las corrientes asociadas a la oxidación del metanol como aquellas relacionadas con procesos de reducción y regeneración superficial. Es importante destacar que, en voltametría cíclica, el eje de potencial (eje x) indica el valor del potencial aplicado, mientras que el eje de corriente (eje y) muestra la magnitud y dirección de la corriente generada, que puede ser positiva o negativa. La interpretación de qué procesos corresponden a la región anódica (oxidación) o catódica (reducción) se basa en la dirección y signo de la corriente, no únicamente en el valor del potencial [187].

Durante el barrido de potencial, cuando se incrementa de valores negativos hacia positivos, la corriente puede ser:

- Corriente catódica (negativa): asociada a procesos de reducción, generalmente observados a potenciales más negativos dentro del rango estudiado, es decir, cerca de -0.9 V hasta valores cercanos a 0 V. En esta región pueden observarse fenómenos como la reducción de especies adsorbidas o la limpieza electroquímica de la superficie.
- Corriente anódica (positiva): asociada a procesos de oxidación, que típicamente comienzan a manifestarse a partir de potenciales cercanos a 0 V y se intensifican hacia valores más positivos, hasta aproximadamente 0.55 V. Aquí se producen la oxidación del metanol y la eliminación de intermediarios como el monóxido de carbono (CO), crucial para la eficiencia del catalizador.

Este intervalo amplio permite analizar de manera integral los procesos electroquímicos de interés: desde la adsorción y reducción de especies en la parte negativa del rango, hasta la oxidación del metanol y desorción de productos intermedios en la parte positiva. Además, evita alcanzar potenciales que pudieran inducir reacciones secundarias no deseadas, como la evolución de oxígeno o hidrógeno, que podrían interferir en el análisis [188].

Como ya se ha mencionado se utilizó un electrodo de carbón vítreo como soporte para la evaluación electroquímica de los catalizadores PtPdCo. Esta elección no es arbitraria, sino que responde a las propiedades físico-químicas ventajosas de este material, ampliamente reconocidas en la literatura. En primer lugar, su estabilidad electroquímica dentro del intervalo de potencial empleado asegura que no participe activamente en los procesos redox, permitiendo que las respuestas observadas se atribuyan exclusivamente a la actividad del catalizador. Además, su baja corriente capacitiva y reducido nivel de ruido eléctrico favorecen una mayor sensibilidad y resolución en la detección de los procesos electroquímicos, lo cual es esencial para identificar con claridad los picos asociados a la oxidación del metanol. Por otra parte, su superficie lisa y fácilmente renovable mediante pulido garantiza la reproducibilidad entre experimentos, lo cual es especialmente relevante al comparar la respuesta de distintos materiales catalíticos. Finalmente, el carbón vítreo presenta una excelente compatibilidad con la deposición de nanopartículas metálicas, asegurando una buena adherencia y distribución uniforme del catalizador, lo que permite estudiar de forma más precisa su actividad intrínseca sin interferencias del soporte [189].

Tanto la etapa de limpieza y activación del electrodo como la evaluación de la reacción de oxidación de metanol (MOR) se realizaron en medio alcalino, utilizando una disolución de KOH 1 M. Esta elección experimental se basó en la necesidad de asegurar condiciones adecuadas para la estabilidad del sistema catalítico y maximizar su desempeño electrocatalítico. En medios ácidos, los materiales que contienen cobalto, como los sistemas ternarios PtPdCo evaluados en este trabajo, tienden a sufrir procesos de disolución, oxidación o lixiviación, lo que compromete la estabilidad estructural del catalizador, disminuye la carga metálica efectiva y, en consecuencia, reduce su funcionalidad a largo plazo. En cambio, en medio alcalino,

el cobalto presenta una mayor estabilidad termodinámica, ya que forma óxidos o hidróxidos superficiales más estables, que pueden incluso participar de manera activa en el mecanismo de oxidación del metanol, facilitando la desorción de especies inhibitoras. De forma similar, el paladio también se beneficia de las condiciones alcalinas, ya que bajo este entorno muestra una menor tendencia a oxidarse de forma irreversible o a disolverse, y puede mantener una mayor actividad superficial en comparación con condiciones ácidas, según se ha reportado en la literatura. Esta estabilidad combinada del Co y el Pd en medio alcalino contribuye a preservar la integridad del sistema catalítico y a mantener una estructura activa adecuada durante los ciclos voltamperométricos. Adicionalmente, en las condiciones utilizadas se obtuvo una respuesta voltamperométrica adecuada para el análisis de la MOR, lo cual puede atribuirse a la mayor disponibilidad de especies OH^- en la solución alcalina, que favorecen tanto la oxidación del metanol como la remoción de intermediarios adsorbidos como COads, responsables del envenenamiento superficial. Esta mayor eficiencia para oxidar y eliminar especies inhibitoras se traduce en un comportamiento catalítico más robusto, especialmente relevante en sistemas multimetálicos, donde la interacción entre los componentes puede modular la densidad electrónica del platino y, con ello, mejorar su tolerancia al CO. Estas condiciones permitieron observar con mayor claridad las diferencias de desempeño entre las distintas formulaciones de catalizadores PtPdCo evaluadas [190].

La Figura 5.15.a presenta el comportamiento electroquímico del catalizador $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ durante la oxidación de metanol en medio alcalino (KOH 1 M + CH_3OH 2 M), evaluado mediante voltametría cíclica. El barrido de potencial se realizó entre -1.0 V y 0.55 V ECS, a una velocidad de escaneo de 50 mV/s. Se observan claramente dos regiones características en el voltamograma:

Región anódica (barrido directo hacia potenciales positivos):

Destaca un pico de corriente anódica pronunciado entre aproximadamente 0.2 y 0.55 V, atribuible al proceso de oxidación de metanol (MOR). Esta corriente se asocia a la deshidrogenación del metanol y la posterior oxidación de especies intermedias, como COads, en los sitios activos del catalizador.

La forma ancha de este pico sugiere una oxidación en múltiples etapas, típica de

catalizadores multimetálicos, donde la presencia de Ni y Pt puede facilitar tanto la adsorción de metanol como la provisión de especies OH^- necesarias para oxidar los intermediarios.

Región catódica (barrido inverso hacia potenciales negativos):

Aparece un pico catódico entre -0.3 y -0.55 V, que indica la reducción de especies oxidadas previamente formadas sobre la superficie del catalizador. Este comportamiento también sugiere la regeneración parcial de los sitios activos, lo cual es deseable para la reutilización catalítica. Además, se aprecian picos menores a potenciales más negativos que podrían estar relacionados con la reducción de óxidos metálicos formados transitoriamente.

El hecho de que se observe una alta densidad de corriente anódica y una morfología definida en los picos indica una buena actividad catalítica hacia la oxidación de metanol en medio alcalino. La presencia de Pd como metal mayoritario actúa como principal sitio activo para la oxidación, mientras que la aleación con Pt y Ni promueve un efecto sinérgico que favorece la remoción de especies intermedias (efecto bifuncional y modificación electrónica). Esto sugiere que el catalizador $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}$ tiene un comportamiento prometedor para aplicaciones en celdas de combustible tipo directa-metanol (DMFC) en medio alcalino, donde se busca tanto alta actividad como resistencia al envenenamiento por CO [191].

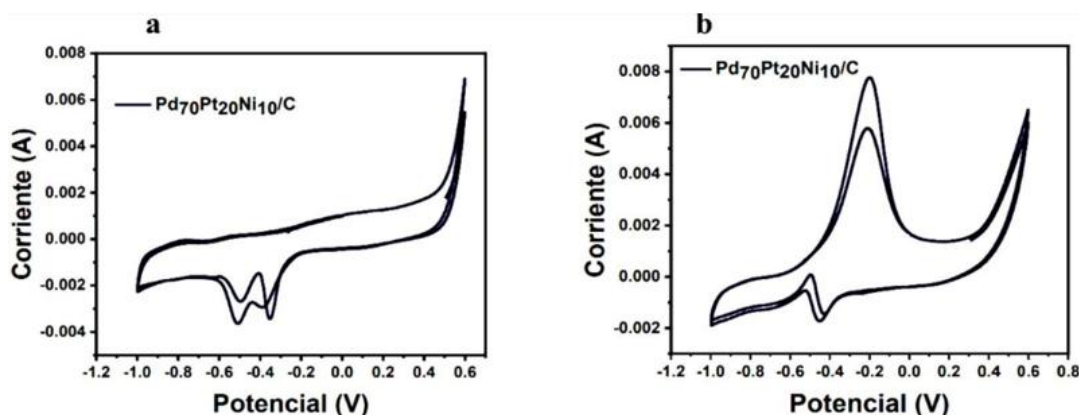


Figura 5.15. Curva de CV del catalizador $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Ni}_{20}$

La Figura 5.16 presenta los voltamogramas cíclicos de los distintos catalizadores ternarios sintetizados, evaluados en medio alcalino (KOH 1 M + CH_3OH 2 M) a una

velocidad de barrido de 50 mV/s. Se comparan composiciones con predominancia alternada de Co, Pt o Pd, manteniéndose constante la suma atómica de los tres metales (100%).

A primera vista, se observa que todos los sistemas exhiben actividad electrocatalítica hacia la reacción de oxidación de metanol (MOR), aunque con diferencias notables en la forma de las curvas, la intensidad de corriente alcanzada y la localización de los picos anódicos, lo cual refleja las diferencias en la naturaleza y disponibilidad de los sitios activos, así como en la cinética del proceso.

El catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ exhibe la mayor densidad de corriente en medio alcalino, así como la mayor área bajo la curva en la región capacitiva del voltamograma, lo cual sugiere una amplia área electroquímicamente activa (ECSA). Esta característica indica una mayor disponibilidad de sitios activos superficiales, lo que puede anticipar un mejor desempeño en condiciones reactivas como la oxidación de metanol. A pesar de su menor contenido de Pt, la alta proporción de Co puede estar favoreciendo la generación de especies OH^- a potenciales más bajos, facilitando la oxidación de intermediarios adsorbidos como CO. La sinergia entre Co y Pt, tanto por efectos bifuncionales como electrónicos, parece mejorar la activación del metanol y reducir el envenenamiento superficial, lo que sugiere un comportamiento catalítico eficiente y estable. Este comportamiento puede explicarse también desde un punto de vista estructural: según los resultados de difracción de rayos X (DRX), este sistema presenta señales bien definidas y un estrechamiento en el ancho a media altura (FWHM) en el plano (111), lo cual sugiere una cristalinidad relativamente alta y un tamaño de partícula moderadamente pequeño, condiciones que optimizan el equilibrio entre actividad y estabilidad. La posible formación de una aleación sólida entre Pt, Co y Pd también puede generar efectos electrónicos que modifiquen la energía de adsorción del metanol y de los intermediarios reactivos, mejorando la cinética del proceso [192].

Por otro lado, la aleación $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$, a pesar de su mayor proporción de Pt, presenta una menor densidad de corriente en la oxidación de metanol. Esto indica que la presencia de Pt por sí sola no garantiza una actividad electrocatalítica óptima, reforzando la importancia de la combinación y proporción adecuada de los tres metales. Su desempeño es coherente con el voltamograma de ECSA, donde se

observa una menor área bajo la curva capacitiva, lo que sugiere una disminución en la cantidad de sitios activos accesibles, repercutiendo directamente en la eficiencia de la reacción.

En el caso del catalizador $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ (línea roja), su respuesta es más moderada, caracterizada por menores densidades de corriente y una curva anódica menos definida en comparación con los sistemas más activos. Aunque el Pd es activo en la oxidación de metanol, su eficiencia en medio alcalino es inferior a la de Pt, debido a su capacidad limitada para la ruptura de enlaces C–H y la oxidación incompleta de intermediarios como CO adsorbido. Su menor actividad catalítica es consistente con el voltamograma de ECSA, donde muestra una reducida área electroquímicamente activa, limitando el número de sitios activos disponibles y afectando la cinética de la MOR. La baja proporción de Pt, junto con la predominancia de Pd, restringe la cantidad de centros activos altamente eficaces, lo que repercute directamente en la actividad electrocatalítica. Esta correlación entre la ECSA y la oxidación de metanol destaca la importancia de una composición optimizada de los metales, donde la integración de Co y un ajuste preciso en la proporción de Pd y Pt pueden influir en la mejora del rendimiento catalítico.

Es importante notar que el desplazamiento y definición de los picos anódicos varía entre muestras, lo que puede estar relacionado con diferencias en la morfología superficial, la dispersión de los metales en el soporte y las interacciones electrónicas entre ellos. Este tipo de comportamiento es característico de catalizadores multimetálicos, donde los efectos de ligando y de tensión superficial pueden alterar significativamente la energía de adsorción de reactivos e intermediarios.

Con base en estudios previos sobre catalizadores bimetálicos y ternarios a base de Pt, Pd y Co en medios alcalinos, como KOH 1 M, y considerando la ventana de potencial utilizada (-1.2 a 0.55 V vs. ECS), se pueden identificar y discutir algunas de las principales reacciones electroquímicas asociadas a los procesos redox observados en los voltamogramas [193].

Región catódica (-0.9 a -0.4 V vs. ECS)

Reducción del Co(III) a Co(II): Se ha reportado que los óxidos de cobalto pueden experimentar un proceso de reducción en medios alcalinos en torno a estos

potenciales, lo que se evidencia en una señal catódica pronunciada.

Reducción de especies superficiales como PdO y PtO: La reducción de óxidos metálicos previamente formados durante el ciclo anterior ocurre en esta región, con picos típicos en -0.3 a -0.5 V.

Reducción de Co(II) a Co(0): En algunos casos, dependiendo de la interacción del Co con Pd y Pt, podría haber una reducción adicional de Co(II) a Co metálico en potenciales más negativos.

Reducción de especies adsorbidas de oxígeno: En medios alcalinos, ciertas especies de oxígeno adsorbidas pueden reducirse en esta región, modulando la actividad catalítica.

Región intermedia (-0.4 a 0.0 V vs. ECS)

Desorción de hidrógeno (Hads): En catalizadores con Pt, esta región es característica de la desorción del hidrógeno adsorbido en la superficie, lo que proporciona información sobre la limpieza de la superficie y el área electroquímicamente activa (ECSA). La magnitud de esta señal puede estar relacionada con la cantidad de sitios activos disponibles para la reacción.

Oxidación incipiente de metanol: En presencia de Co o Pd, algunas especies activas pueden iniciar la oxidación parcial del metanol en este rango de potencial, facilitando el rompimiento del enlace C-H y la conversión de intermediarios. Este proceso puede influir en la eficiencia global de la reacción de oxidación de metanol.

Región anódica (0.0 a 0.55 V vs. ECS)

Oxidación de Co(II) a Co(III): En la región anódica, el Co puede volver a oxidarse, formando nuevamente óxidos de cobalto activos, los cuales pueden desempeñar un papel clave en la estabilidad del catalizador.

Oxidación de Pd y Pt: Se pueden formar óxidos superficiales de Pd y Pt a potenciales más positivos, lo que influye en la actividad catalítica y la adsorción/desorción de intermediarios.

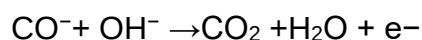
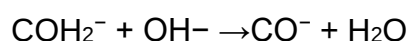
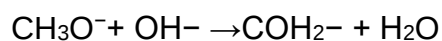
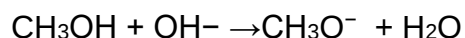
Oxidación de especies intermedias de metanol (CO adsorbido): En la reacción de oxidación de metanol, el CO adsorbido puede oxidarse en esta región, siendo un proceso crucial para mejorar la eficiencia del catalizador.

Oxidación de metanol: La oxidación directa del metanol ocurre en potenciales positivos, y su eficiencia dependerá de la estructura electrónica y la composición del catalizador, en especial de la interacción entre Pd, Pt y Co.

Estos procesos observados en los voltamogramas de ECSA y MOR sugieren que la proporción y combinación óptima de los tres metales influye significativamente en la actividad catalítica. La presencia de Co puede modificar la interacción electrónica en la superficie del catalizador, facilitando la transferencia de carga y afectando la adsorción/desorción de intermediarios clave en la reacción. La correlación entre ECSA y densidad de corriente en la MOR refuerza la importancia de optimizar la composición para mejorar el rendimiento catalítico.

Durante la oxidación de metanol, la actividad catalítica está determinada no solo por la capacidad del material para adsorber y descomponer la molécula de metanol, sino también por su habilidad para oxidar y eliminar especies intermedias, como el monóxido de carbono (COads), que pueden envenenar la superficie activa y reducir la eficiencia del catalizador [194].

En medio alcalino, la reacción global de oxidación de metanol puede representarse de la siguiente forma:



Este mecanismo implica una serie de pasos de adsorción y descomposición, donde la presencia de Pd, Pt y Co juega un papel clave en la ruptura de enlaces C-H y la oxidación de intermediarios. En particular, la interacción entre Co y Pd puede favorecer la activación de metanol, mientras que Pt contribuye a la oxidación de COads, evitando la desactivación del catalizador [195]. La correlación entre la ECSA y la densidad de corriente en los voltamogramas refuerza la importancia de una composición optimizada, donde la proporción adecuada de Pd, Pt y Co influye directamente en la eficiencia de la reacción. Además, los procesos redox observados en los voltamogramas sugieren que la actividad catalítica está

estrechamente ligada a la capacidad del material para regenerar sitios activos, asegurando una mayor estabilidad y rendimiento en la oxidación de metanol. También se estudiaron otros parámetros como el potencial de inicio (onset potential) y las relaciones de corriente I_f , I_b e I_f/I_b , los cuales proporcionan información clave sobre la actividad catalítica de los materiales en la oxidación de metanol. A partir del análisis de los voltamogramas, se compararon estos valores para cada sistema, lo que permitió identificar tendencias en la eficiencia y estabilidad de los catalizadores. La Tabla 5.5 resume los valores de potencial onset y relaciones de corriente I_f , I_b e I_f/I_b para los catalizadores estudiados:

Tabla 5.5 Comparación de potencial onset y relaciones de corriente I_f/I_b de los catalizadores $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$, $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ y $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ en la oxidación de metanol en medio alcalino

Catalizador	Onset Potential (V vs. ECS)	I_f (mA cm^{-2})	I_b (mA cm^{-2})	I_f/I_b Ratio
$\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$	Más negativo (~ -0.48)	Alta	Moderada	Mayor
$\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$	Moderado (~ -0.42)	Alta	Moderada	Baja
$\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$	Más positivo (~ -0.38)	Baja	Alta	Baja
$\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$	Más positivo (~ -0.35)	Baja	Moderada	Bajo

En los voltamogramas se observa que el catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ presenta el potencial onset más negativo, lo que indica que requiere menos energía de activación para iniciar la oxidación de metanol. Además, este sistema exhibe una mayor densidad de corriente I_f , lo que sugiere una eficiente conversión de metanol a productos finales. La relación I_f/I_b también es mayor, lo que refuerza la hipótesis de que la presencia de Co contribuye a la eliminación efectiva de intermediarios como COads, evitando el envenenamiento de la superficie [194].

Por otro lado, el catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ muestra un potencial onset moderado, con valores elevados de I_f e I_b , lo que indica una alta actividad catalítica pero con una acumulación considerable de intermediarios. Esto sugiere que la interacción entre Pd y Co puede favorecer la oxidación de metanol, aunque aún se presenta

una cierta adsorción de CO en la superficie.

El comportamiento de $\text{Pt}_{70}\text{Pd}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ es diferente, ya que su potencial onset es más positivo, lo que indica que el proceso de activación de metanol es menos eficiente en comparación con los sistemas más ricos en Co. Además, su I_f/I_b es bajo, lo que sugiere que la acumulación de COads es más pronunciada, afectando la eficiencia catalítica global. El catalizador $\text{Pd}_{70}\text{Pt}_{10}\text{Co}_{20}/\text{C}$ presenta el potencial onset más positivo, lo que significa que requiere un mayor sobrepotencial para iniciar la oxidación de metanol. La baja relación I_f/I_b indica que una mayor proporción de Pd tiende a favorecer la adsorción de CO sin una eficiente conversión hacia productos finales, lo que puede explicar su menor rendimiento catalítico.

La relación entre los resultados de XPS y voltametría es clave para entender cómo la composición superficial y el estado químico de los catalizadores afectan su actividad electroquímica en la oxidación de metanol (MOR).

Como se presentó en la sección anterior el análisis de XPS muestra que la mayoría de las especies de Pt y Pd están en estado metálico (Pt^0 y Pd^0), con una menor proporción en estado oxidado (Pt^{2+} y Pd^{2+}). Esto es consistente con los resultados de voltametría, donde los catalizadores con mayor contenido de Pt metálico presentan una mayor actividad en la oxidación de metanol, ya que el Pt^0 es más eficiente en la ruptura de enlaces C-H y en la oxidación de COads.

Por otro lado, la alta proporción de $\text{Pd(II)}/\text{Pd(0)}$ observada en XPS sugiere que Pd tiende a formar óxidos superficiales, lo que puede influir en la adsorción de intermediarios y afectar la eficiencia catalítica. Esto se refleja en los voltamogramas, donde los catalizadores con mayor contenido de Pd presentan potenciales onset más positivos y relaciones I_f/I_b más bajas, indicando una mayor acumulación de COads y una menor eficiencia en la oxidación completa de metanol.

El espectro de Co 2p en XPS muestra la presencia de CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4 , lo que indica que el cobalto está mayormente en estado oxidado. Esto es relevante porque los óxidos de Co pueden influir en la adsorción de especies oxigenadas y en la activación de metanol. En los voltamogramas, los catalizadores con mayor contenido de Co presentan potenciales onset más negativos y relaciones I_f/I_b más altas, lo que sugiere que Co favorece la eliminación de COads y mejora la eficiencia

catalítica.

Además, la presencia de Co en estado oxidado puede estar relacionada con los procesos redox observados en la región catódica de los voltamogramas, donde se reporta la reducción de Co(III) a Co(II). Esto indica que Co participa activamente en la regeneración de sitios catalíticos, lo que puede mejorar la estabilidad del material.

El análisis de O 1s en XPS confirma la presencia de M–O y M–OH, lo que indica la formación de óxidos e hidróxidos en la superficie de los catalizadores. Estas especies pueden influir en la adsorción de metanol y en la estabilidad del catalizador. En los voltamogramas, la presencia de hidróxidos superficiales puede estar relacionada con la oxidación incipiente de metanol en la región intermedia (-0.4 a 0.0 V), donde Co y Pd facilitan la ruptura del enlace C-H [170].

Además, las variaciones en el área bajo los picos de XPS sugieren que las interacciones electrónicas entre Pt, Pd y Co pueden modular la estructura electrónica del catalizador, lo que se refleja en los voltamogramas como cambios en la densidad de corriente y en la eficiencia de la oxidación de metanol. Por lo tanto, se puede concluir que la correlación entre XPS y voltametría demuestra que la composición superficial y el estado químico de los metales influyen directamente en la actividad catalítica en la MOR. Los catalizadores con mayor contenido de Pt metálico presentan mejor actividad, mientras que los sistemas con mayor proporción de Pd(II) tienden a acumular COads, reduciendo su eficiencia. La presencia de Co en estado oxidado favorece la activación de metanol y la eliminación de intermediarios, lo que se refleja en los voltamogramas como potenciales onset más negativos y relaciones I_f/I_b más altas.

El estudio electroquímico realizado en este trabajo demuestra que la combinación y proporción óptima de Pt, Pd y Co es esencial para maximizar la eficiencia en la oxidación de metanol en medio alcalino. A través de la voltametría cíclica, se identificó la influencia directa de cada elemento en la actividad catalítica, observándose que la presencia de Co favorece una mejor eliminación de COads y potencia la eficiencia del proceso, mientras que Pd puede aumentar la acumulación de intermediarios si no está adecuadamente balanceado con Pt y Co. Estos hallazgos pueden vincularse con el proceso de síntesis, ya que la estrategia de ajuste de proporciones atómicas permitió evaluar el impacto de cada elemento en

la actividad catalítica. La síntesis mediante la aproximación organometálica garantizó una adecuada dispersión de las nanopartículas sobre el soporte de Vulcan XC-72R, promoviendo una configuración estructural que favoreció la interacción electrónica entre noble y metales de transición. Este factor, identificado en los análisis XPS, se reflejó en la actividad electroquímica, modulando la capacidad de los catalizadores para activar metanol y eliminar intermediarios. Además, la selección de proporciones atómicas en el diseño experimental permitió evaluar el efecto de altos contenidos de Co (70%) en comparación con las formulaciones enriquecidas en Pt y Pd, demostrando que una mayor cantidad de Co genera potenciales onset más negativos, favoreciendo la activación de metanol a menor energía de activación. Este enfoque confirma que la síntesis controlada y la distribución electrónica de los metales son factores clave para optimizar el rendimiento en la oxidación de metanol [194-195].

Como conclusión en este apartado se puede resumir que el análisis voltamperométrico confirma que la combinación y proporción óptima de Pt, Pd y Co es esencial para maximizar la eficiencia en la oxidación de metanol en medio alcalino. La presencia de Co mejora la eliminación de intermediarios y la estabilidad del catalizador, mientras que Pd puede influir negativamente en la acumulación de COads si no está bien balanceado con Pt y Co. Además, los procesos redox observados en voltametría reflejan la interacción electrónica y el estado químico superficial analizados en XPS, proporcionando una visión más completa del comportamiento catalítico. Estos resultados sientan una base sólida para la optimización de los materiales y la comprensión de los efectos electrónicos entre Pt, Pd y Co, asegurando que la combinación de técnicas analíticas permita una evaluación exhaustiva del desempeño catalítico.

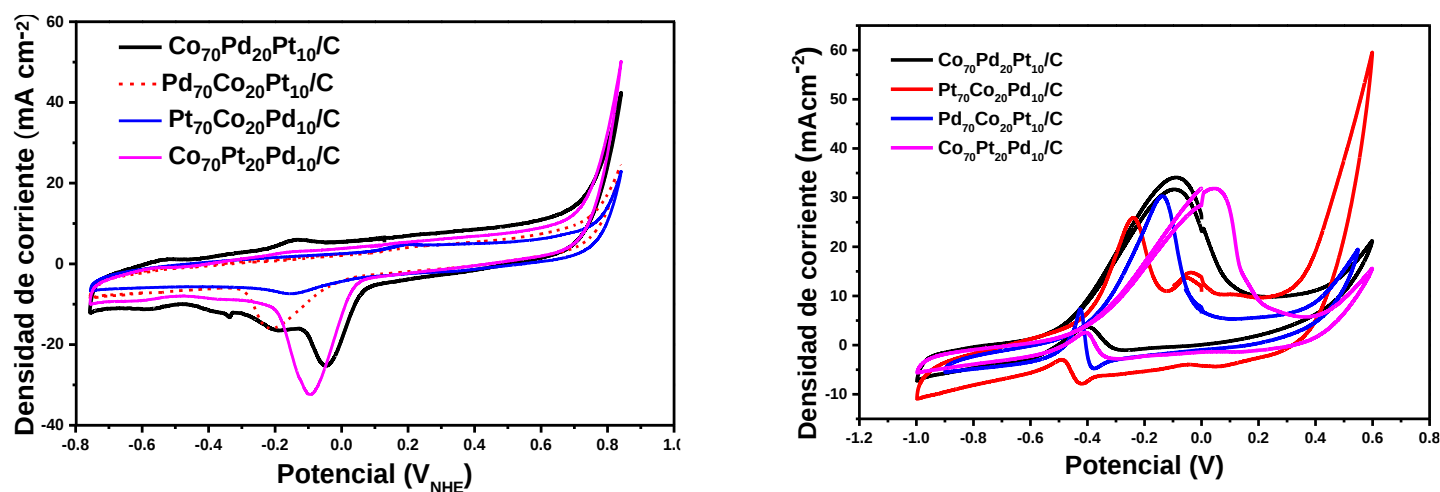


Figura 5.16. Voltamogramas cíclicos de los catalizadores ternarios PtPdCo en KOH 1M + CH₃OH 2M

CA (Cronoamperometría)

La cronoamperometría es una técnica electroquímica que evalúa la estabilidad de los electrocatalizadores mediante la aplicación de un potencial constante, registrando la corriente en función del tiempo. Esta respuesta permite observar cómo evoluciona la actividad catalítica durante la reacción, particularmente en condiciones prolongadas de operación. En la reacción de oxidación de metanol (MOR), la CA es útil para detectar el envenenamiento por especies intermedias como el CO_{ads}, que bloquean los sitios activos del catalizador. Una corriente que disminuye rápidamente indica desactivación, mientras que una corriente estable refleja mayor resistencia al envenenamiento y mejor desempeño a largo plazo [196]. En este trabajo, la cronoamperometría permitió comparar el desempeño a largo plazo de las distintas aleaciones ternarias CoPtPd/C al mantener constante el potencial en condiciones alcalinas. Dado que se pretende reducir el contenido de metales nobles sin comprometer la eficiencia, este análisis es crucial para determinar la durabilidad electroquímica y la actividad sostenida de los sistemas catalíticos, particularmente aquellos con alto contenido de cobalto (70% p/p), que mostraron una mayor capacidad para oxidar los intermediarios inhibidores y conservar su respuesta catalítica con el paso del tiempo. La técnica, por tanto, refuerza la evidencia sobre el efecto sinérgico y el papel clave del cobalto en mejorar

la resistencia al envenenamiento y prolongar la vida útil del catalizador.

Se realizaron mediciones cronoamperométricas en una solución de KOH 1,0 M + CH₃OH 2,0 M utilizando un potencial aplicado de -0.19 V durante 1000 s (Fig. 5.11). Se seleccionó este sobrepotencial para asegurar que la evaluación ocurriera en el rango donde inicia la reacción de oxidación de metanol (MOR), permitiendo así analizar la estabilidad catalítica bajo condiciones representativas de operación.

El potencial aplicado fue determinado a partir de los estudios previos de voltametría cíclica, donde se identificó que -0.19 V correspondía al pico anódico principal de la oxidación de metanol, es decir, al punto de mayor densidad de corriente. Este potencial se considera característico de una alta actividad catalítica inicial, por lo que resulta adecuado para evaluar la respuesta del sistema bajo condiciones donde el MOR está ocurriendo activamente. Si bien el término "sobrepotencial" se refiere formalmente a la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial termodinámico de la reacción [197], en este contexto se utiliza de forma operativa para describir el potencial elegido a partir de la curva de voltametría, donde se maximiza la actividad observada.

La elección de este valor permite mantener la reacción en una región cinéticamente relevante, en la que es posible evaluar la tolerancia del catalizador frente a especies inhibitoras como el COads. Bajo estas condiciones, la evolución de la densidad de corriente refleja directamente la resistencia al envenenamiento superficial y la estabilidad del sistema [200]. Así, los resultados obtenidos permiten comparar la eficiencia sostenida de los catalizadores CoPtPd/C, y en particular identificar aquellos con mayor capacidad para mantener una actividad electroquímica constante durante un periodo prolongado de operación.

Los resultados de cronoamperometría confirman que, tras un periodo inicial de disminución de la densidad de corriente, todos los materiales evaluados alcanzaron una etapa de relativa estabilidad, lo cual indica que los sistemas catalíticos logran mantener una actividad sostenida bajo condiciones operativas constantes. Esta estabilización sugiere que, aunque ocurre una desactivación parcial en los primeros segundos de reacción—atribuida a la adsorción de intermediarios como COads los catalizadores aún conservan una fracción activa de sitios disponibles para la

oxidación continua del metano [198].

La Figura 5.17 (C) muestra la evolución de la densidad de corriente de los catalizadores ternarios PtPdCo/C durante 2000 segundos de operación en medio alcalino. Inicialmente, los experimentos de cronoamperometría fueron realizados durante 1000 segundos; sin embargo, tras el envío de los resultados para su publicación en una revista científica, se sugirió ampliar el tiempo de análisis hasta 2000 segundos con el fin de evaluar de manera más rigurosa la estabilidad a largo plazo de los materiales catalíticos. Esta modificación experimental resultó beneficiosa, ya que permitió obtener una visión más completa sobre el comportamiento de los electrodos bajo condiciones prolongadas de operación, simulando de forma más realista los escenarios de uso continuo en celdas de combustible.

Durante el ensayo se observa que todos los sistemas presentan una rápida caída de la densidad de corriente en los primeros segundos, seguida por una etapa de estabilización progresiva. Este comportamiento es característico de la reacción de oxidación de metanol (MOR), y suele estar asociado a la alta actividad inicial del catalizador y al subsecuente envenenamiento superficial por especies como CO_{ads} , que bloquean temporalmente los sitios activos.

En medio alcalino, la MOR sobre superficies de metales nobles como Pt y Pd se desarrolla mediante múltiples pasos consecutivos. El mecanismo general incluye:

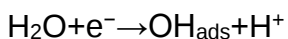
1-Adsorción y activación del metanol:



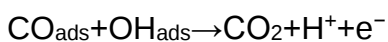
2-Deshidrogenación progresiva de los intermediarios:



3-Formación de especies hidroxiladas sobre la superficie del catalizador:



4-Oxidación de CO_{ads} a CO_2 mediante un mecanismo bifuncional [199].:



La eficiencia con la que el catalizador facilita estos pasos depende en gran medida de su composición. El cobalto, por ejemplo, actúa como un promotor que favorece la formación de grupos OH^- en la superficie, lo que mejora la remoción del CO_{ads} y

ayuda a regenerar los sitios activos. Esto explica por qué los catalizadores con alto contenido de cobalto presentan mejor desempeño tanto inicial como sostenido [200].

De acuerdo con la Figura 5.17., el catalizador $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ exhibe la mayor densidad de corriente inicial, superior a $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y la más alta corriente final al cabo de 2000 s, manteniéndose por encima de los $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esto indica una excelente actividad catalítica y resistencia al envenenamiento superficial, probablemente resultado de una sinergia efectiva entre el Pd y el Co. El sistema $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ (línea roja) también muestra una elevada densidad de corriente inicial ($\sim 140 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), aunque con una caída más pronunciada; sin embargo, logra sostener una corriente residual significativa ($\sim 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), lo cual también refleja un comportamiento catalítico favorable. Esta tendencia puede explicarse considerando varios factores. En primer lugar, el cobalto promueve un efecto sinérgico con los metales nobles (Pt y Pd), generando una modificación en la estructura electrónica de los sitios activos [201]. Esta interacción altera la densidad de estados electrónicos y puede debilitar la adsorción de intermediarios como el CO_{ads} , facilitando su posterior oxidación a CO_2 . En consecuencia, se mejora la cinética de la MOR desde las etapas iniciales, aumentando la eficiencia de la transferencia de carga en la superficie del catalizador. Además, en medio alcalino, el cobalto tiene la capacidad de formar especies hidroxiladas superficiales ($\text{Co}-\text{OH}$), las cuales desempeñan un papel clave en el mecanismo bifuncional de oxidación. En este mecanismo, el cobalto actúa como un centro generador de grupos OH^- que asisten en la oxidación de las especies adsorbidas sobre Pt o Pd, promoviendo así la remoción de CO_{ads} . Esta cooperación entre sitios metálicos activos y centros oxofílicos mejora significativamente la limpieza de la superficie catalítica durante el proceso, lo cual se traduce en una mayor actividad desde los primeros instantes de la reacción. Adicionalmente, un mayor contenido de Co podría estar asociado a una mejor dispersión de las nanopartículas metálicas, lo que incrementa el área superficial electroquímicamente activa (ECSA) y, por ende, la cantidad de sitios disponibles para la adsorción y oxidación del metanol. Aunque el cobalto no es un metal noble, su inclusión estructural favorece una arquitectura más abierta y homogénea, mejorando tanto el transporte de especies reactivas como la eficiencia

global del sistema.

En contraste, $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ y $\text{Pt}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ presentan una actividad considerablemente menor, tanto al inicio como al final del ensayo. Sus densidades de corriente iniciales no superan los $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y la corriente final cae por debajo de $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicando una mayor vulnerabilidad al envenenamiento por especies intermediarias y una limitada capacidad de regeneración superficial. Este desempeño inferior puede relacionarse con la menor proporción de cobalto en estas formulaciones.

La extensión del ensayo a 2000 s permitió observar con mayor claridad el comportamiento sostenido de cada catalizador, lo cual es fundamental para su aplicación práctica en dispositivos que requieren operación continua, como celdas de combustible. Los resultados confirman que una mayor proporción de Co no solo mejora la actividad inicial, sino que contribuye significativamente a la durabilidad y eficiencia del sistema mediante mecanismos electrónicos, bifuncionales y estructurales. Esto respalda la viabilidad del diseño de catalizadores CoPtPd/C con alta proporción de cobalto como estrategia para reducir el uso de metales nobles sin sacrificar el rendimiento catalítico.

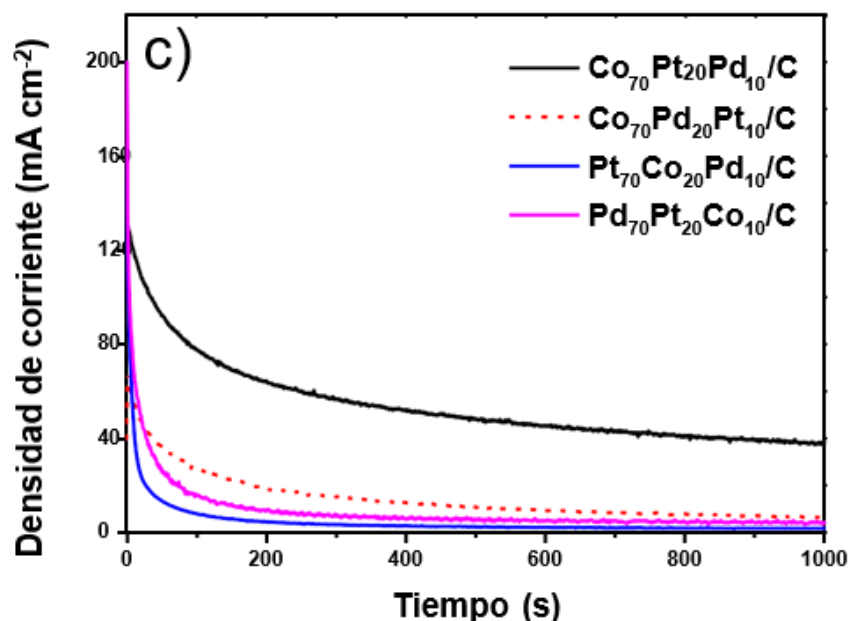


Figura 5.17. Cronoamperograma de los catalizadores sintetizados en $\text{KOH } 1\text{M} + \text{CH}_3\text{OH } 2\text{M}$

EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica analítica que permite investigar los procesos de transferencia de carga y los fenómenos interfaciales que ocurren en los electrodos durante una reacción electroquímica. Esta técnica consiste en aplicar una señal de voltaje alterno de pequeña amplitud a un sistema electroquímico y medir la respuesta en corriente como función de la frecuencia. A partir de esta relación, se obtiene la impedancia del sistema, la cual puede ser modelada mediante circuitos eléctricos equivalentes que representan procesos físicos específicos, como la resistencia del electrolito, la capacitancia de la doble capa eléctrica y, especialmente, la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) [202].

En el contexto de este trabajo, el uso de EIS es particularmente útil para evaluar el comportamiento de los catalizadores CoPtPd/C durante la reacción de oxidación de metanol (MOR) en medio alcalino. Esta técnica permite cuantificar la resistencia que ofrece la interfase electrodo-electrolito al paso de carga, lo cual está directamente relacionado con la actividad catalítica. Una menor resistencia a la transferencia de carga indica una mayor facilidad para que ocurran las reacciones redox en la superficie del catalizador, lo que se traduce en una mejor eficiencia electroquímica [203]. En este estudio, se realizaron mediciones EIS en la región del potencial de iniciación de la MOR con el fin de comparar la eficiencia de los diferentes sistemas ternarios sintetizados. Esta evaluación permite correlacionar la composición de los catalizadores con su desempeño electroquímico, brindando información clave sobre el efecto sinérgico entre los metales y el papel crítico del cobalto en la mejora de la conductividad interfacial y la cinética del proceso.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se empleó para investigar la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) asociada a los diferentes sistemas ternarios PtPdCo/C durante la etapa inicial de la reacción de oxidación de metanol (MOR), en medio alcalino. Las mediciones se realizaron a sobrepotenciales de 0.2 V y 0.3 V, seleccionados con base en literatura previa como puntos característicos

del inicio de la oxidación del metanol en catalizadores de tipo Pt o aleaciones multimetálicas. Estos valores de potencial permiten evaluar con mayor sensibilidad la dinámica interfacial del sistema

catalítico, ya que corresponden a una región donde comienza la formación de especies intermedias (como COads y OH⁻) pero aún no se alcanza la región de corriente máxima, lo que posibilita observar el comportamiento del sistema antes de que ocurran procesos más complejos como la oxidación directa o la descomposición total del metanol [204].

En la Figura 5.18 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos, en los que se muestra tanto la respuesta experimental como el ajuste realizado a través de un circuito equivalente. Las curvas de Nyquist permiten representar gráficamente el comportamiento del sistema electroquímico en función de la frecuencia, separando componentes resistivos y capacitivos. En estos diagramas, el eje real (Z') representa la resistencia, mientras que el eje imaginario (Z'') refleja la respuesta capacitiva o inductiva del sistema. En general, un semicírculo bien definido en la región de alta a media frecuencia indica la presencia de un proceso de transferencia de carga gobernado por la cinética de la reacción redox, en este caso la oxidación del metanol sobre la superficie catalítica.

La inclusión de un circuito equivalente en el análisis permite modelar matemáticamente el sistema electroquímico y descomponer su respuesta en elementos eléctricos que simulan los fenómenos físico-químicos involucrados. En este estudio, el circuito equivalente incluye al menos una resistencia de solución (Rs), una resistencia de transferencia de carga (Rct), y un elemento de capacidad constante (CPE, por sus siglas en inglés), que representa la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/electrolito, considerando la rugosidad y heterogeneidad superficial típica de materiales nanocatalíticos. Este enfoque es fundamental para cuantificar la facilidad con la que los electrones atraviesan la interfase catalizador-solución, un parámetro clave en la evaluación de la actividad catalítica.

Al analizar la evolución de Rct con respecto a los diferentes sistemas ternarios y su respuesta a distintos sobrepotenciales, se puede inferir la influencia de la

composición metálica en la eficiencia de la oxidación de metanol. En particular, un menor valor de R_{ct} indica una transferencia de carga más eficiente, lo que sugiere una mayor actividad catalítica. Por lo tanto, los resultados de EIS permiten correlacionar de manera directa el diseño estructural del catalizador con su desempeño en MOR, proporcionando evidencia del efecto sinérgico promovido por la incorporación de cobalto en alta proporción.

En todos los sistemas evaluados, las curvas de Nyquist presentan un trazo semicircular en la región de frecuencias medias, el cual es característico del proceso de transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito. Este comportamiento indica que la cinética de la reacción de oxidación de metanol está limitada, en dicha región, por la resistencia a la transferencia de electrones desde el catalizador hacia el aceptor electroquímico en solución (o viceversa), lo cual es habitual en reacciones de tipo faradaico.

El diámetro del semicírculo es proporcional a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}); así, un menor diámetro implica una menor R_{ct} y, por ende, una transferencia electrónica más eficiente. Esta eficiencia suele estar relacionada con una mayor actividad catalítica, ya que indica que el sistema ofrece menos oposición al paso de carga durante la reacción. En el contexto de la MOR, esto puede interpretarse como una mayor capacidad del catalizador para oxidar metanol y eliminar intermediarios adsorbidos, como COads, de manera más eficaz.

Es importante destacar que el trazo observado en los diagramas no es un círculo completo, sino un semicírculo deprimido, es decir, aplanado o inclinado con respecto al eje real. Esta deformación del trazo se debe a fenómenos de heterogeneidad superficial y dispersión de tiempos de relajación, factores típicos en sistemas reales como los catalizadores soportados sobre carbono con nanoestructuras metálicas. En estos casos, la respuesta electroquímica no puede ser descrita adecuadamente mediante una capacitancia ideal (como la de un capacitor puro), sino que se aproxima mejor utilizando un elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés), que representa una distribución no uniforme de la capacitancia a lo largo de la interfase [205].

La presencia del semicírculo también confirma que, en el intervalo de frecuencias analizado, no se observan procesos de difusión relevantes (como la difusión Warburg), ya que en esos casos aparecería una cola lineal inclinada a baja frecuencia. Por lo tanto, el dominio principal de análisis en estos espectros está centrado en la región controlada por cinética de carga, lo cual es coherente con el objetivo de estudiar el inicio de la MOR en condiciones de sobrepotenciales bajos a moderados (0.2–0.3 V), donde la contribución difusiva aún no es dominante.

Este comportamiento semicircular y su variación con la composición del catalizador permiten establecer relaciones directas entre la estructura de la aleación, el contenido de cobalto y la capacidad del sistema para facilitar la oxidación del metanol en sus etapas iniciales, revelando con claridad el efecto sinérgico en la reducción de la resistencia interfacial.

En el sistema $\text{Pt}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$, se observan valores relativamente elevados de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), particularmente a un sobrepotencial de 0.2 V, lo cual sugiere que la cinética de la reacción de oxidación de metanol (MOR) es limitada en esta etapa. Este comportamiento puede explicarse considerando tanto la composición de la aleación como la naturaleza de los elementos metálicos involucrados.

La elección de una formulación con alta proporción de platino se justifica por el hecho de que Pt es ampliamente reconocido como el catalizador por excelencia para la MOR, debido a su capacidad para disociar la molécula de metanol y facilitar la formación de especies intermediarias. No obstante, esta misma propiedad se convierte en una limitante cuando se considera que Pt también presenta una fuerte afinidad por especies como COads, que tienden a permanecer adsorbidas en la superficie, bloqueando los sitios activos e impidiendo la continuidad de la reacción. Este fenómeno de envenenamiento superficial es particularmente evidente a bajos sobrepotenciales, donde la cobertura de CO es más significativa y la disponibilidad de especies oxidantes para su remoción es aún limitada [206].

La incorporación de cobalto en baja proporción (20%) en esta formulación respondió inicialmente al objetivo de mantener el carácter noble del catalizador y minimizar la

posible pérdida de estabilidad asociada al uso de metales no nobles. Sin embargo, los resultados obtenidos en técnicas electroquímicas, incluyendo EIS, indican que este contenido limitado de Co no es suficiente para inducir un efecto sinérgico marcado. A diferencia de los sistemas con alto contenido de cobalto, en los que se favorece la formación de especies OH^- adsorbidas a potenciales más bajos — cruciales para la remoción de COads mediante el mecanismo bifuncional, en este sistema la participación activa de Co en el proceso catalítico es más restringida.

Es importante señalar que, aunque en teoría el platino aporta una alta actividad intrínseca, esta no se traduce necesariamente en una eficiencia catalítica global cuando se ve afectada

por mecanismos de bloqueo superficial. Por tanto, los resultados electroquímicos, en particular los valores elevados de R_{ct} observados para $\text{Pt}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$, refuerzan la importancia de optimizar la proporción de metales no nobles como el Co, no solo para mejorar la actividad y la dinámica de transferencia de carga, sino también para reducir el uso de Pt sin comprometer el rendimiento del sistema.

En el sistema $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, también se observa una resistencia a la transferencia de carga considerablemente elevada, especialmente a un sobrepotencial de 0.2 V, lo que indica que el predominio del paladio en la aleación no favorece de manera significativa la cinética de la reacción de oxidación de metanol. Esta tendencia se refleja claramente en las curvas de Nyquist, donde se presenta un semicírculo más grande en comparación con los sistemas enriquecidos en cobalto, y además más achatado, lo que indica no solo una mayor R_{ct} sino también una mayor dispersión en los tiempos de relajación del sistema.

El paladio, al igual que el platino, es un metal noble capaz de participar en la adsorción y activación de moléculas orgánicas, y ha sido ampliamente estudiado como catalizador en reacciones de oxidación en medio alcalino. Sin embargo, su actividad hacia la oxidación directa del metanol es notoriamente menor, ya que presenta una menor eficiencia en la ruptura de enlaces C–H y una menor capacidad para estabilizar especies oxidadas intermedias. Además, su propensión a retener COads también contribuye al envenenamiento superficial, aunque en menor medida

que el platino [207].

En este sistema, la presencia de solo un 10% de Pt limita aún más la disponibilidad de sitios activos altamente reactivos para la disociación del metanol, mientras que el contenido de cobalto (20%) continúa siendo insuficiente para inducir un efecto bifuncional eficaz. Aunque el cobalto no es considerado catalíticamente activo hacia la oxidación directa del metanol como el platino, su contribución dentro de sistemas multimetálicos puede ser clave para mejorar la dinámica superficial del catalizador. En particular, el Co tiene la capacidad de facilitar la adsorción de especies oxigenadas (como OH^-) a potenciales más bajos en medio alcalino, lo que puede acelerar la oxidación de intermediarios como COads cuando estos se encuentran sobre sitios adyacentes de Pt o Pd. Esta participación se alinea con el mecanismo bifuncional, en el que la presencia simultánea de centros que favorecen la adsorción de alcohol y centros que promueven la generación de especies oxidantes mejora significativamente la eficiencia global de la reacción.

La efectividad de este mecanismo depende no solo de la naturaleza química de los elementos involucrados, sino también de su proporción y distribución sobre el soporte. En este caso, el contenido limitado de Co puede no ser suficiente para crear una red de sitios activos complementarios o inducir una modificación electrónica significativa sobre los metales nobles. Esta interpretación está respaldada por los resultados obtenidos en otras técnicas de caracterización, donde los sistemas con mayor proporción de Co demostraron una mayor dispersión metálica, mejores propiedades estructurales y, en general, una mejor actividad electroquímica hacia la MOR.

Por lo tanto, la eficiencia catalítica relativamente baja y la alta resistencia a la transferencia de carga observadas en el sistema $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ se explican por la combinación de un predominio de paladio con limitada presencia de platino y cobalto, lo que reduce la disponibilidad de sitios activos y dificulta la eliminación de intermediarios inhibidores, afectando negativamente la cinética de la oxidación de metanol.

En contraste, el sistema $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ muestra los menores diámetros de

semicírculo en las curvas de Nyquist tanto a 0.2 V como a 0.3 V, lo que indica una significativa reducción en la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Esta disminución refleja una mejora sustancial en la cinética de la oxidación de metanol, confirmando que una alta proporción de cobalto favorece la eficiencia electroquímica del catalizador.

Esta notable mejora puede atribuirse a un fuerte efecto sinérgico entre Co, Pd y Pt, donde cada metal desempeña un papel complementario que optimiza la actividad catalítica. El cobalto, en este caso, no actúa como catalizador principal, sino como un modificador electrónico y estructural que altera la distribución electrónica y geométrica de los sitios activos, facilitando una adsorción y desorción más eficiente de especies intermediarias como el COads.

Además, la elevada cantidad de Co puede favorecer la generación de especies oxigenadas adsorbidas (OH^-) a potenciales más bajos, las cuales intervienen en la oxidación y eliminación de intermediarios inhibidores, mejorando así la regeneración de sitios activos y reduciendo el envenenamiento superficial [196]. Esta combinación sinérgica reduce la resistencia al paso de carga y aumenta la tasa de reacción, lo que se refleja en los valores más bajos de R_{ct} observados.

Estos resultados son coherentes con las observaciones obtenidas en otras técnicas de caracterización estructural y electroquímica, donde las aleaciones con mayor contenido de cobalto mostraron una mejor dispersión de partículas y propiedades superficiales favorables para la MOR. Por lo tanto, la composición rica en Co no solo reduce el uso de metales nobles, sino que también mejora la actividad catalítica, evidenciando el papel estratégico de esta aleación ternaria para aplicaciones en celdas de combustible de alcohol directo.

El sistema $\text{Co}_{70}\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{10}/\text{C}$ también presenta una baja resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), comparable a la observada para $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$. Aunque la diferencia en los valores de R_{ct} entre ambos sistemas es mínima, se observa que el ajuste del modelo de circuito equivalente es ligeramente mejor para el catalizador con mayor contenido de paladio, lo que sugiere una superficie más homogénea o una distribución más uniforme de los sitios activos en este último caso.

En términos generales, ambos catalizadores enriquecidos en cobalto destacan notablemente frente a los demás sistemas evaluados, evidenciando que la elevada proporción de Co juega un papel fundamental en la mejora de la transferencia de carga y la actividad electroquímica en la reacción de oxidación de metanol. Este comportamiento puede atribuirse, al igual que en el sistema anterior, al efecto sinérgico generado por la interacción entre Co, Pt y Pd, donde la presencia dominante de cobalto modifica favorablemente las propiedades electrónicas y estructurales de la aleación, facilitando una adsorción óptima de especies reactantes y una rápida eliminación de intermediarios inhibidores.

Además, el aumento en la cantidad de Co favorece la formación de especies oxigenadas adsorbidas (OH^-) a potenciales bajos, promoviendo el mecanismo bifuncional que mejora la desorción de COads y mantiene la actividad catalítica durante la MOR. Así, estos resultados consolidan la importancia de optimizar la composición ternaria, donde el balance entre metales nobles y no nobles como el cobalto es clave para alcanzar una alta eficiencia catalítica y reducir el costo de los electrocatalizadores empleados en celdas de combustible de alcohol directo.

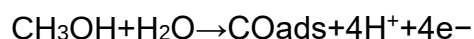
Estos resultados respaldan que el aumento en el contenido de cobalto hasta un 70 % en peso mejora considerablemente la transferencia de carga en los catalizadores ternarios CoPtPd/C, un aspecto esencial para incrementar la eficiencia catalítica en la reacción de oxidación de metanol (MOR). La disminución significativa de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en los sistemas ricos en Co evidencia el efecto sinérgico entre los metales, que optimiza las propiedades electrónicas y estructurales de la aleación, facilitando la adsorción y desorción eficiente de especies intermediarias como COads.

Asimismo, la comparación entre los sobrepotenciales estudiados muestra que, como es esperado, un aumento en el potencial aplicado (η) favorece la reducción de R_{ct} , debido al incremento en la fuerza motriz de la reacción, lo que resulta en una mejor activación de la superficie catalítica y una mayor generación de especies oxidantes necesarias para la remoción de intermediarios inhibidores.

Para interpretar adecuadamente los diagramas de Nyquist y la respuesta

electroquímica observada, es importante considerar las reacciones que ocurren en la interfaz electrodo/electrolito durante la oxidación de metanol. En la región correspondiente al semicírculo, que representa la transferencia de carga, se llevan a cabo principalmente los procesos de adsorción y oxidación de especies intermedias, así como la generación y desorción de productos.

En esta etapa inicial, el metanol (CH_3OH) se adsorbe sobre la superficie del catalizador y se descompone parcialmente, formando intermediarios carbonosos, principalmente monóxido de carbono adsorbido (COads), que puede envenenar los sitios activos. La reacción de oxidación del metanol puede expresarse simplificada como:



Posteriormente, para que la reacción continúe eficientemente, el COads debe ser oxidado a dióxido de carbono (CO_2) para liberar los sitios activos. Este proceso es facilitado por la adsorción de especies hidroxilo (OHads) provenientes del agua en medio alcalino, que actúan como agentes oxidantes:

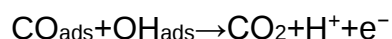


La transferencia de carga (representada por el semicírculo en los diagramas) refleja la cinética de estas reacciones acopladas: la oxidación del metanol y la eliminación de los intermediarios. Una menor resistencia a la transferencia de carga indica que estos procesos ocurren de manera más rápida y eficiente, como se observa en los catalizadores con alto contenido de cobalto.

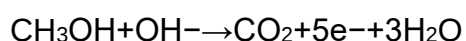
A frecuencias bajas, en otros sistemas, podría observarse una inclinación en la curva asociada con procesos de difusión (efecto Warburg), relacionados con la transportación de reactantes o productos hacia y desde la superficie del electrodo. Sin embargo, en nuestros diagramas predominan los procesos controlados por la cinética de transferencia de carga, evidenciando que la reacción está principalmente limitada por la adsorción y oxidación de especies intermedias. El uso del circuito equivalente con elementos resistivos y capacitivos permite modelar estas etapas: la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) representa la dificultad para que los

electrones atraviesen la interfase electroquímica durante las reacciones mencionadas, mientras que los elementos capacitivos modelan la formación de la doble capa eléctrica y la heterogeneidad superficial del catalizador, factores que influyen directamente en la dinámica de adsorción y desorción.

De acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio, la reducción significativa de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en los catalizadores ricos en cobalto sugiere que la oxidación de intermediarios como el CO_{ads} se ve favorecida en estos sistemas, facilitando la regeneración rápida de los sitios activos y mejorando la eficiencia global de la MOR. En particular, la alta proporción de Co contribuye a promover la adsorción de especies hidroxilo (OH_{ads}) a potenciales más bajos, lo que acelera la oxidación del CO_{ads} a CO_2 según la reacción:



Este proceso es fundamental para minimizar el envenenamiento superficial, que se evidencia en los sistemas con menor contenido de Co, donde R_{ct} es mayor debido a la acumulación persistente de CO_{ads} . Asimismo, el descenso de R_{ct} a mayores sobrepotenciales (0.3 V) refleja una activación más eficiente de la superficie catalítica, aumentando la generación de OH_{ads} y mejorando la oxidación directa del metanol:



En contraste, en catalizadores con predominancia de Pt o Pd y menor contenido de Co, la transferencia de carga limitada indica que la oxidación inicial del metanol y la eliminación de intermediarios son procesos más lentos, resultando en una mayor resistencia interfacial y una menor actividad electroquímica.

Estos resultados confirman que el balance óptimo entre los metales en la aleación no solo afecta la adsorción y activación del metanol, sino también la dinámica de oxidación y desorción de intermediarios, aspectos claves para mejorar la eficiencia catalítica en la MOR. Para complementar el análisis obtenido a partir de los diagramas de Nyquist, también se realizaron diagramas de Bode (Figura 5.18), los cuales ofrecen información adicional sobre el comportamiento del sistema en

función de la frecuencia. En particular, las gráficas de fase y de impedancia permitieron identificar con mayor claridad la presencia de un único proceso dominante de transferencia de carga en la región de frecuencias medias, lo cual es consistente con la forma semicircular observada en los diagramas de Nyquist. Asimismo, en los catalizadores ricos en cobalto, se observó una menor impedancia en todo el rango de frecuencias y un desplazamiento del ángulo de fase hacia valores más bajos, lo que indica una respuesta más capacitiva y, por tanto, una mejorada dinámica interfacial. Esta información refuerza la conclusión de que la arquitectura ternaria con alto contenido de Co favorece la actividad catalítica al facilitar la transferencia de carga y reducir la acumulación de especies inhibitoras sobre la superficie del electrodo.

Finalmente, los valores obtenidos de los parámetros electroquímicos derivados del ajuste del circuito equivalente fueron recopilados en una tabla comparativa. En ella se presentan, de manera resumida, las resistencias a la solución (R_s) y las resistencias a la transferencia de carga (R_{ct}) para cada uno de los sistemas ternarios evaluados a los sobrepotenciales de 0.2 V y 0.3 V. Esta tabla permite visualizar con mayor claridad las diferencias entre los materiales en términos de su eficiencia para facilitar la transferencia de carga durante la reacción de oxidación de metanol, y confirma cuantitativamente que los sistemas con mayor contenido de cobalto presentan los valores más bajos de R_{ct} , en concordancia con los análisis previamente discutidos. La Figura 5.19 muestra la representación del diagrama de Nyquist con su correspondiente montaje para las aleaciones PtPdCo/C, obtenido a partir de la técnica de EIS mediante el modelo equivalente CPE– R_{ct} .

Tabla 5.6. Resultados de los ajustes de EIS de las aleaciones ternarias PtPdCo

$\eta=0.3 \text{ V}$				
	Pt ₇₀ Co ₂₀ Pd ₁₀ /C	Pd ₇₀ Co ₂₀ Pt ₁₀ /C	Co ₇₀ Pd ₂₀ Pt ₁₀ /C	Co ₇₀ Pt ₂₀ Pd ₁₀ /C
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	1.39	1.44	2.95	2.96
R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	125.2	130	98.36	124.6
Y_o ($\Omega^{-1} \text{S}^n \text{ cm}^2$)	0.00462	0.0076	0.0046	0.0019
CPE	0.7351	0.7117	0.735	0.805

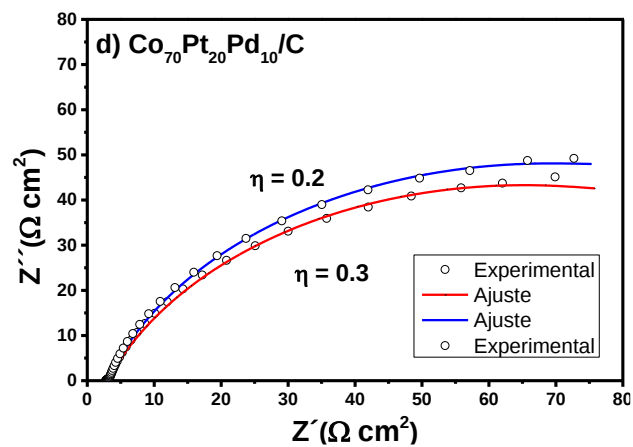
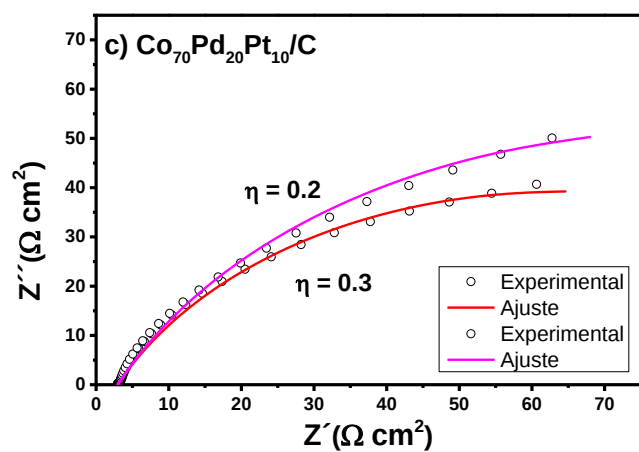
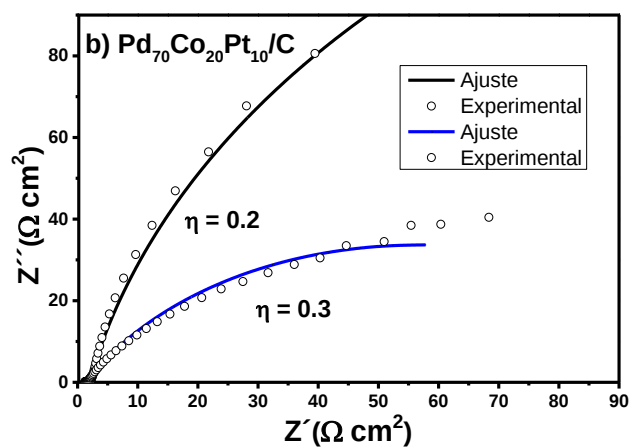
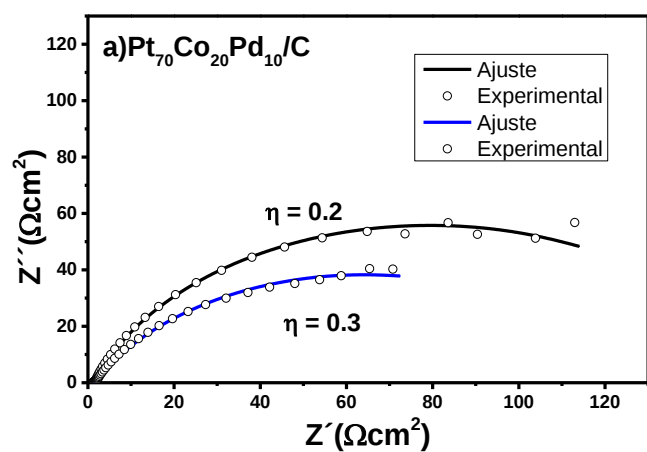


Figura 5.18. a-d. Diagramas de Nyquist de las aleaciones ternarias de PtPdCo/C a un sobrepotencial de 0.2 y 0.3.

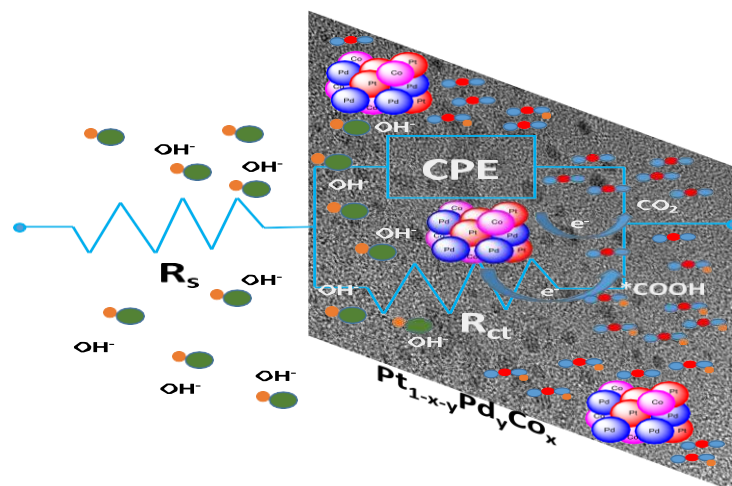


Fig. 5.19. Representación de Nyquist con su correspondiente montaje de las aleaciones PtPdCo/C

En la Figura 5.20-5.21. se muestra la representación de diagramas de bode (ángulo de fase) de los catalizadores PtPdCo/C a sobrepotenciales de 0.2 V y 0.3 V.

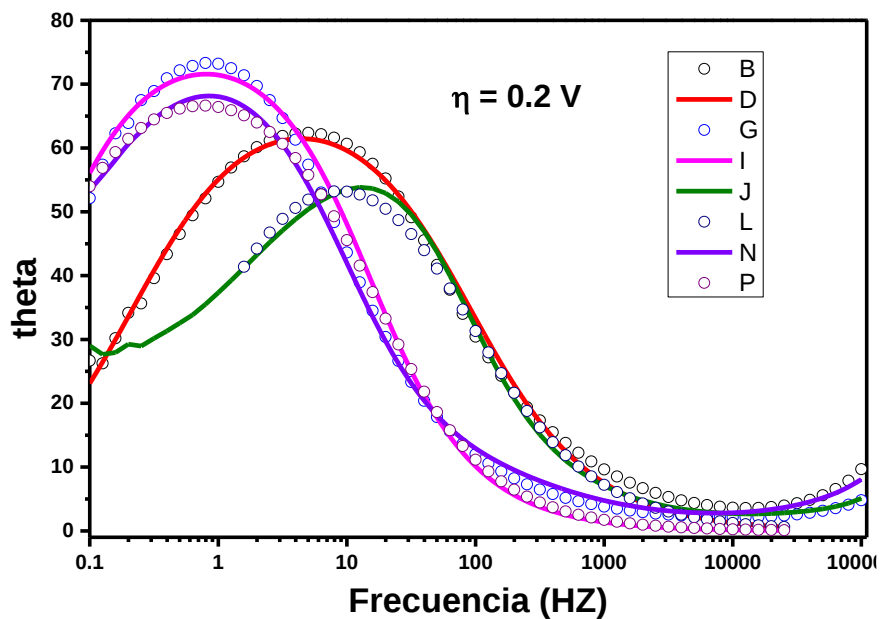


Figura 5.20. Representación de Bode con su correspondiente montaje electroquímico de los catalizadores PtPdCo/C medida a un potencial de 0.2 V.

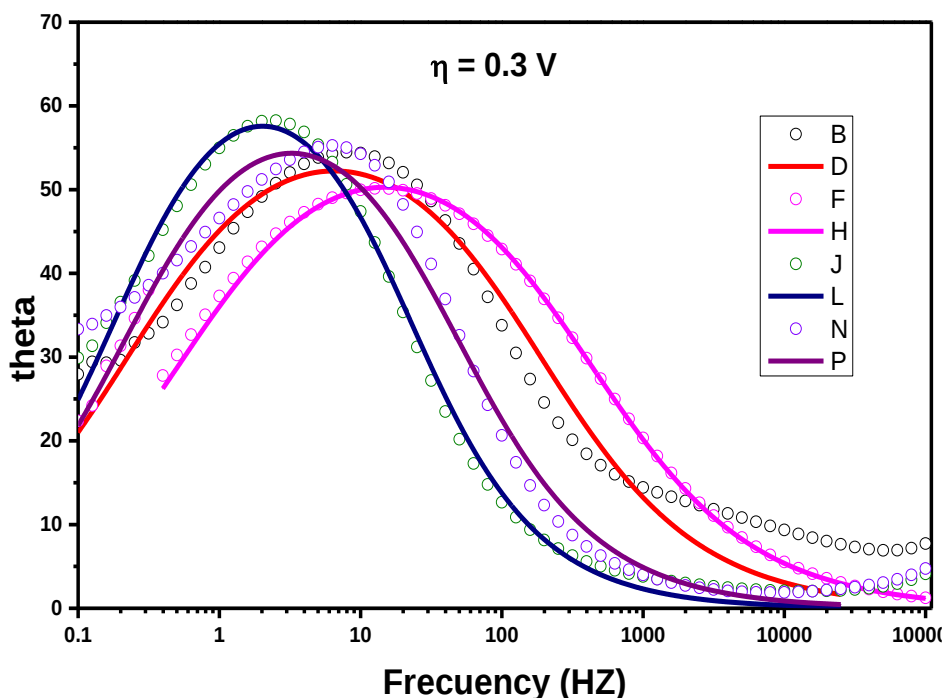


Figura 5.21. Representación de Bode con su correspondiente montaje electroquímico de los catalizadores PtPdCo/C medida a un potencial de 0.3 V.

ETAPA 2: Síntesis de las aleaciones de PtNiCo/C

La Tabla 5.8 presenta la composición nominal de las aleaciones PtCoNi/C sintetizadas por el método coloidal mediante transferencia de ligandos organometálicos. En todos los casos se empleó hexadecilamina (HDA, $C_{16}H_{35}NH_2$) como agente estabilizante principal. Esta elección no es arbitraria, ya que responde a criterios de control morfológico, estabilidad coloidal y eficiencia en la posterior remoción del ligando. Dentro de los estabilizantes disponibles, las aminas alquílicas han demostrado ser particularmente efectivas en la síntesis coloidal de nanopartículas metálicas, debido a su capacidad para coordinarse temporalmente a la superficie metálica, controlar el crecimiento y evitar la aglomeración durante la formación de núcleos.

En este sentido, la elección de hexadecilamina sobre otras aminas de cadena más corta, como la octilamina (OA, $C_8H_{17}NH_2$), obedece a diferencias significativas en la forma en que estos compuestos influyen en la nucleación y estabilización de las

nanopartículas. A continuación, se describen las principales consideraciones:

Longitud y repulsión estérica. La HDA posee una cadena alquílica de 16 carbonos, mientras que la OA solo cuenta con ocho. La mayor longitud de HDA incrementa la repulsión estérica entre partículas y crea una barrera hidrofóbica más gruesa, lo cual favorece la formación de núcleos más pequeños y una distribución más uniforme (monodispersidad). En cambio, OA genera menor impedimento estérico, permitiendo un crecimiento más descontrolado que puede traducirse en partículas de mayor tamaño y distribución más amplia.

Interacciones superficie-ligando. Ambas aminas coordinan al metal mediante el par de electrones del nitrógeno, pero la densidad de cobertura superficial es más alta en HDA. Esto se traduce en una protección más eficiente durante la síntesis, al formar capas densas tipo “cepillo”, mientras que OA forma capas menos compactas, susceptibles a reorganizarse y exponer zonas activas antes de tiempo, aumentando la posibilidad de coalescencia.

Estabilidad térmica. La capa protectora generada por HDA requiere temperaturas ligeramente superiores para ser removida ($\sim 200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$) en comparación con OA ($\sim 150\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$). No obstante, este rango sigue siendo adecuado para mantener la integridad estructural del sistema Pt-Co-Ni, minimizando el riesgo de sinterización durante el. Algunas aminas largas, como la HDA, exhiben capacidad reductora leve, permitiendo iniciar la nucleación sin necesidad de agentes reductores agresivos que pudieran desestabilizar el sistema. El níquel fue incorporado en las aleaciones ternarias PtCoNi/C con el objetivo de mejorar el desempeño catalítico hacia la reacción de oxidación de

metanol (MOR) en medio alcalino, aprovechando tanto sus propiedades electrónicas como su rol en mecanismos bifuncionales. Puede oxidarse a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y NiOOH en condiciones alcalinas, generando especies $-\text{OH}$ activas que favorecen la oxidación de intermediarios adsorbidos como CO_{ads} en la superficie de Pt. Esto mejora la tolerancia al envenenamiento y disminuye la sobrepotencial de la MOR. Además • La aleación con Ni modifica la posición del centro de la banda-d de Pt, lo cual ajusta la energía de adsorción de especies

clave como CO, metanol o H*, optimizando el equilibrio entre adsorción y desorción.

La elección de hexadecilamina como estabilizante y de níquel como tercer metal se justifica por su impacto positivo tanto en el control morfológico de las nanopartículas como en la actividad y estabilidad catalítica. La influencia de estos factores se reflejará directamente en los resultados electroquímicos y estructurales que se analizarán en los apartados siguientes.

Tabla5.8. Aleaciones ternarias sintetizadas

Matriz					
# De muestras		1	2	3	4
	Ni	10	10	40	70
Composición	Pt	50	20	50	20
	Co	40	70	10	10

Etapas 3: Caracterización de las aleaciones ternarias de PtNiCo/C

Como se ha discutido previamente, la hexadecilamina (HDA) se utilizó como estabilizante en la síntesis coloidal de los catalizadores ternarios PtNiCo/C, debido a su capacidad para controlar el crecimiento de las nanopartículas y evitar su aglomeración. No obstante, tras el proceso de síntesis, es fundamental verificar si existen residuos orgánicos remanentes que puedan permanecer anclados a la superficie del catalizador, ya que estos podrían interferir con la accesibilidad de los sitios activos durante la reacción de oxidación de metanol (MOR).

Para este fin, se empleó la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la cual permite identificar grupos funcionales específicos mediante sus vibraciones características en el infrarrojo. Esta técnica es especialmente útil para detectar la presencia de enlaces amina (-NH₂), así como las señales asociadas a las cadenas alquílicas largas de la HDA.

En la Figura 5.22. se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los distintos catalizadores PtNiCo/C sintetizados con hexadecilamina. En dichos espectros se observan varias señales que permiten inferir la presencia de residuos del estabilizante:

Una banda ancha centrada alrededor de $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de elongación del grupo $-\text{OH}$, la cual puede atribuirse a la presencia de humedad ambiental o a grupos hidroxilo superficiales adsorbidos sobre el soporte o las nanopartículas metálicas.

Las señales en el rango de $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ y $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ son atribuibles a las vibraciones del grupo $-\text{NH}_2$ (estiramiento y flexión, respectivamente), lo que indica la posible presencia de grupos amina primarios residuales, sugiriendo que no toda la HDA fue completamente eliminada durante el tratamiento posterior a la síntesis.

La señal observada a $\approx 2200\text{ cm}^{-1}$ podría estar relacionada con la presencia de grupos $\text{C}\equiv\text{N}$ o CN^- , los cuales pueden originarse como productos de descomposición térmica o parcial de la hexadecilamina, o incluso por la formación de trazas de cianuros en condiciones reductoras.

En la región de $1100\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ se identifican bandas correspondientes a enlaces $\text{C}=\text{N}$ y $\text{C}-\text{N}$, característicos de enlaces nitrogenados, que también refuerzan la hipótesis de que restos del estabilizante orgánico aún permanecen adsorbidos en la superficie del material.

Finalmente, las señales en la región de $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los modos de vibración de estiramiento de grupos metileno y metilo (CH_2 y CH_3), son consistente [211] con la presencia de cadenas alquílicas largas, como las que constituyen la estructura de la hexadecilamina.

La presencia de bandas características de grupos $-\text{NH}_2$, $\text{C}-\text{N}$, y CH_2/CH_3 , observadas en los espectros FTIR, sugiere que residuos de hexadecilamina permanecen sobre la superficie de los catalizadores PtNiCo/C incluso después del proceso de purificación. Este hallazgo es relevante, ya que la presencia de dichos residuos puede modificar las propiedades superficiales del material, afectando la adsorción de especies reactivas y, por tanto, su desempeño catalítico. No obstante, también puede considerarse como un

indicador del grado de cobertura y protección proporcionado por la HDA durante la síntesis, cuya influencia sobre la actividad catalítica se discutirá en los apartados siguientes.

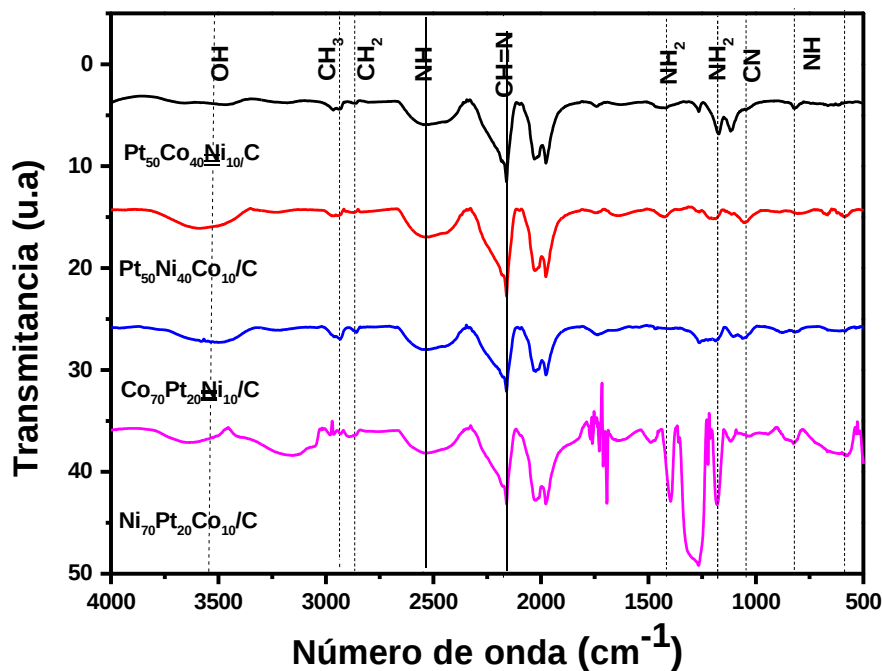


Figura 5.22. Se presentan los espectros infrarrojos correspondientes a los distintos catalizadores PtNiCo/C

Mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) se analizó la estructura cristalina de las aleaciones ternarias PtNiCo/C, así como la formación de fases sólidas entre los metales. En la Figura 5.23. se muestran los difractogramas correspondientes a los diferentes catalizadores soportados en carbono Vulcano y estabilizados con hexadecilamina [212].

Una señal prominente a $2\theta \approx 24^\circ$ se observa en todos los patrones de difracción, la cual corresponde al plano (002) del carbono Vulcano. Esta señal es típica de materiales carbonosos de tipo gráfico y sirve como referencia del soporte. Cabe destacar que dicha señal presenta menor intensidad en la aleación Pt₂₀Ni₁₀Co₇₀/C, lo que podría atribuirse a una menor proporción relativa del soporte en la muestra o a efectos de apantallamiento debido a la mayor densidad metálica en esta formulación.

En la región de $2\theta \approx 39\text{--}40^\circ$, se identifica una señal intensa atribuida al plano (111) del platino, el cual constituye la orientación cristalina predominante en sistemas fcc (cúbicos centrados en las caras) como los que forman Pt, Co y Ni. No obstante, en aleaciones ternarias, esta señal puede desplazarse y superponerse parcialmente con las contribuciones de Co y Ni, dependiendo del grado de aleación y la sustitución atómica entre los metales.

Para las muestras $\text{Pt}_{50}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{70}/\text{C}$ y $\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{70}\text{Co}_{10}/\text{C}$, se realizó un análisis de deconvolución de picos en la región de bajos ángulos con el objetivo de separar las señales correspondientes a los planos (111) del Pt y (101) del Co. Este procedimiento permitió observar con mayor claridad el solapamiento de fases y evaluar la formación de una solución sólida a nivel cristalino.

Una señal localizada alrededor de $2\theta \approx 68^\circ$ se asocia típicamente a reflexiones de planos de orden superior de las fases metálicas, y su presencia se interpreta como evidencia de la formación de una solución sólida entre los tres metales. Esta característica se observa claramente en la mayoría de las muestras, excepto en la aleación $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{10}\text{Pt}_{20}/\text{C}$, en la cual dicha señal está ausente. Este resultado sugiere que, en este caso, no se logró una aleación completa, posiblemente debido a la elevada proporción de Ni, cuya energía de aleación con Pt es menor, y que puede favorecer la segregación de fases o la formación de dominios ricos en Ni [213-215].

Además, se identificaron algunas señales de baja intensidad atribuibles a posibles óxidos de cobalto o níquel, los cuales fueron descartados por su escasa visibilidad y baja intensidad relativa, indicando que, en general, la síntesis controlada mediante el método coloidal permitió obtener materiales mayoritariamente metálicos, sin formación significativa de fases oxidadas.

Los difractogramas obtenidos permiten identificar las fases cristalinas presentes en las aleaciones PtNiCo/C . Las señales correspondientes al platino y al níquel se localizan en posiciones características de la estructura cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual concuerda con la naturaleza cristalina esperada de estos metales en condiciones estándar de síntesis. Este tipo de estructura cristalina es común en

materiales metálicos que presentan buena ductilidad, alta densidad de empaquetamiento atómico y estabilidad térmica.

En el caso del cobalto, es importante destacar que este elemento puede cristalizar tanto en la estructura FCC como en la hexagonal compacta (HCP), dependiendo de factores como la temperatura de síntesis, la velocidad de enfriamiento y la presencia de otros elementos. Bajo las condiciones de síntesis coloidal utilizadas en este trabajo, y en presencia de Pt y Ni como elementos mayoritarios o coaleantes, se favoreció la formación de la fase FCC, como lo indica la posición y forma de los picos observados, especialmente aquellos correspondientes a los planos (111), (200) y (220). La estabilización de la estructura cúbica del Co puede deberse a la formación de una solución sólida con Pt y Ni, que impide la reorganización del Co hacia su fase hexagonal más estable a temperatura ambiente.

La estructura cristalina adoptada por los metales no solo define la simetría y empaquetamiento atómico del material, sino que también influye directamente en el tamaño de cristalita, que puede estimarse mediante el ensanchamiento de los picos de difracción. En general, cuanto más estrecho es un pico de difracción, mayor es el tamaño promedio de los dominios cristalinos coherentes, mientras que picos más anchos reflejan cristalitas más pequeños o mayor presencia de tensiones internas.

En este sentido, el tipo de estructura y la orientación de los planos cristalográficos determinan la forma y grado de difracción constructiva, lo cual a su vez impacta la intensidad y el ancho a

media altura (FWHM) de los picos. Así, la obtención de una estructura cúbica homogénea en las aleaciones PtNiCo/C favorece la formación de cristales bien definidos, cuya dimensión se analizó mediante la ecuación de Scherrer, correlacionando la calidad estructural con los parámetros catalíticos en secciones posteriores.

El menor tamaño de cristalita observado en la aleación $\text{Pt}_{50}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ sugiere una interacción sinérgica más efectiva entre los tres metales, en la cual el platino actúa como un agente estabilizante estructural, favoreciendo la formación de núcleos pequeños y uniformes durante la síntesis coloidal. Esta formulación particular, con un

contenido moderadamente alto de Pt, promueve una nucleación temprana y homogénea, reduciendo el tiempo de crecimiento de los cristales y limitando la coalescencia. Por otro lado, el cobalto y el níquel, en menor proporción, tienden a incorporarse en la red cristalina del Pt generando distorsiones reticulares y tensiones internas, las cuales también contribuyen al ensanchamiento de los picos de difracción y, por ende, a la reducción del tamaño aparente de cristalita.

Estas tensiones pueden deberse a diferencias en los radios atómicos ($\text{Pt} > \text{Co} > \text{Ni}$) y al grado de sustitución atómica en la celda unitaria, que afectan la periodicidad cristalina. Además, este efecto puede verse amplificado por la presencia de hexadecilamina como estabilizante, que al adsorberse sobre las superficies en crecimiento, inhibe parcialmente el crecimiento cristalino, promoviendo la formación de partículas finas con mayor dispersión. En conjunto, estos factores explican por qué la aleación $\text{Pt}_{50}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ alcanza un tamaño de cristalita más pequeño en comparación con las demás composiciones evaluadas.

El tamaño promedio de cristalita se determinó mediante la ecuación de Scherrer, y los resultados se resumen en la Tabla 5.9. Entre los materiales analizados, la aleación $\text{Pt}_{50}\text{Co}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ presentó el menor tamaño de cristalita, lo que sugiere una interacción sinérgica más eficiente entre el platino y el cobalto, en comparación con el platino y el níquel. Este comportamiento puede explicarse por la mayor compatibilidad electrónica y estructural entre Pt y Co, que promueve una nucleación más rápida y uniforme, así como la incorporación más efectiva del cobalto en la red cristalina del platino.

Además, la presencia de cobalto puede inducir distorsiones reticulares leves en la estructura FCC de Pt, generando tensiones que inhiben el crecimiento excesivo de los dominios cristalinos y favorecen la formación de partículas más pequeñas y bien dispersas [216-220].

En contraste, la aleación $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}/\text{C}$ mostró el mayor tamaño de cristalita, lo que podría deberse a una menor eficiencia de aleación entre Pt y Ni bajo las condiciones de síntesis utilizadas, o a un crecimiento más sostenido de los cristales metálicos una vez iniciada la nucleación. La incorporación excesiva de níquel puede reducir la tensión de red y facilitar la coalescencia, resultando en dominios cristalinos más grandes.

En términos generales, los materiales sintetizados presentaron tamaños de cristalita relativamente pequeños en comparación con otros sistemas reportados en la literatura para catalizadores Pt-M soportados, lo que representa una ventaja significativa para la reacción de oxidación de metanol (MOR). Un menor tamaño de cristalita se traduce en una mayor área superficial específica, lo que incrementa la densidad de sitios activos expuestos y mejora la interacción entre los reactivos (metanol y agua) con la superficie catalítica, contribuyendo a una mayor eficiencia electroquímica.

Asimismo, los picos característicos observados en los difractogramas de las aleaciones PtNiCo se encuentran en posiciones intermedias respecto a los picos de las fases puras de Pt, Ni y Co, lo que indica la formación de una disolución sólida. Esto implica que los átomos de Ni y Co se integran en la red cristalina del Pt, sustituyendo parcialmente sus posiciones sin perturbar la simetría FCC. Este fenómeno se ve favorecido por las similitudes en los radios atómicos de Pt (1.39 Å), Ni (1.24 Å) y Co (1.25 Å), lo cual permite una sustitución isomórfica sin generar distorsiones excesivas. La formación de una solución sólida contribuye tanto a la estabilidad estructural del catalizador como a la modulación electrónica de la superficie activa, lo cual será discutido más adelante en relación con la actividad catalítica observada. Mediante la técnica de difracción de rayos X se determinó la estructura cristalina de los materiales y se confirmó la formación de la aleación.

Los resultados del difractograma muestran que las señales correspondientes al platino y al níquel confirman que ambos elementos adoptan una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), característica de estos materiales. En el caso del cobalto, este puede presentar tanto una estructura FCC como una hexagonal compacta (HCP); sin embargo, bajo las condiciones de síntesis empleadas, se obtuvo la fase FCC. La estructura cristalina influye en el tamaño de cristalita mediante la orientación y disposición de los planos cristalográficos, lo que a su vez afecta el ensanchamiento de los picos de difracción y, en consecuencia, el tamaño de los cristales calculados.

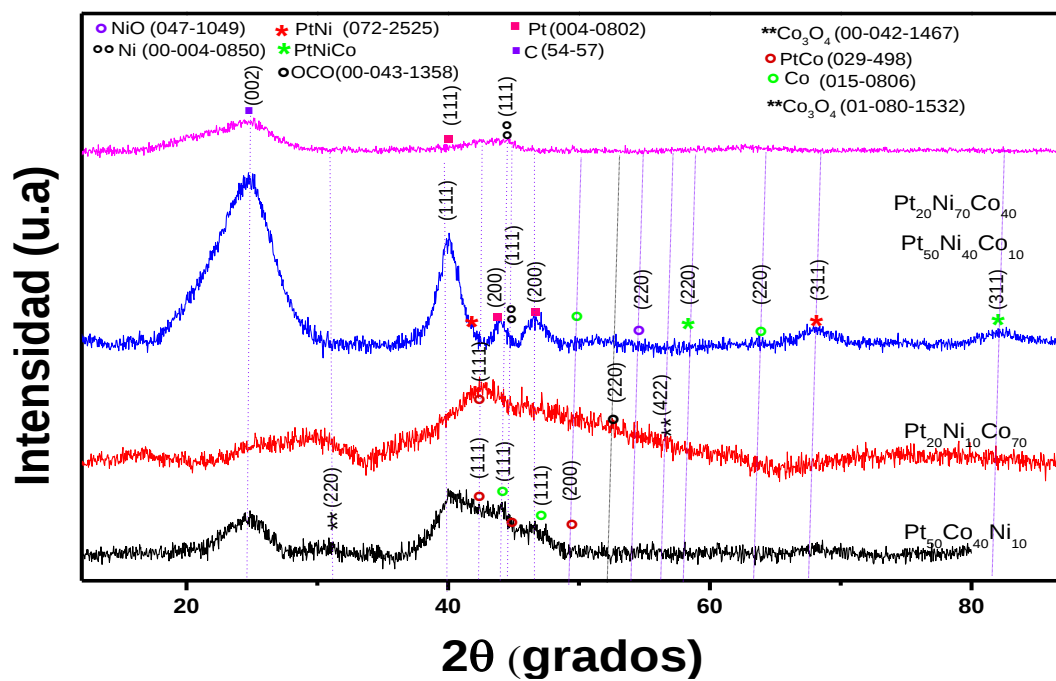
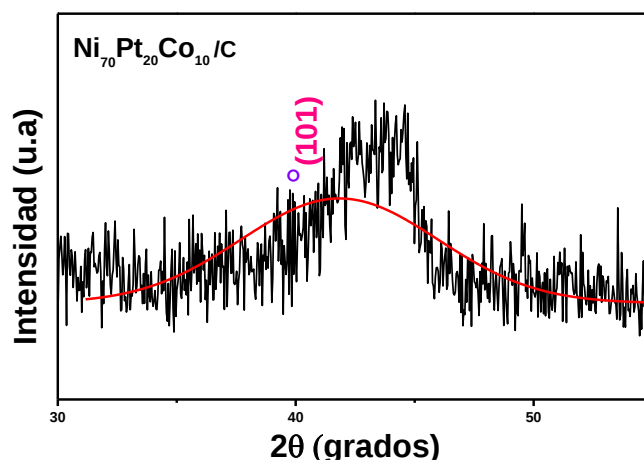
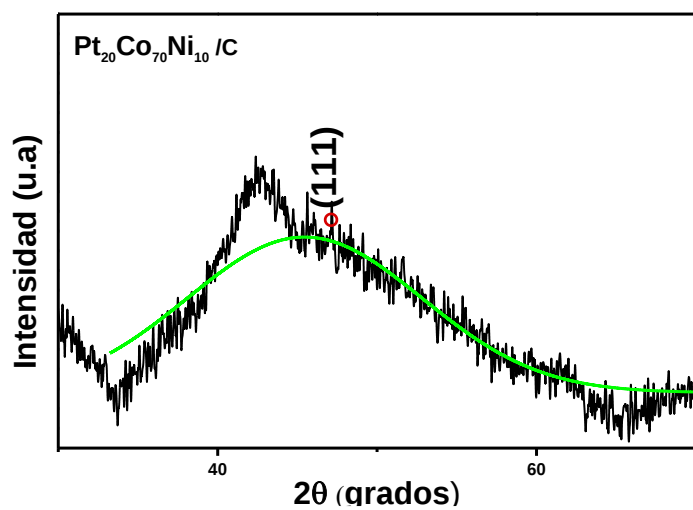


Figura 5.23. Difractograma de las aleaciones ternarias PtNiCo/ soportadas sobre carbono vulcano y estabilizadas con hexadecilamina.



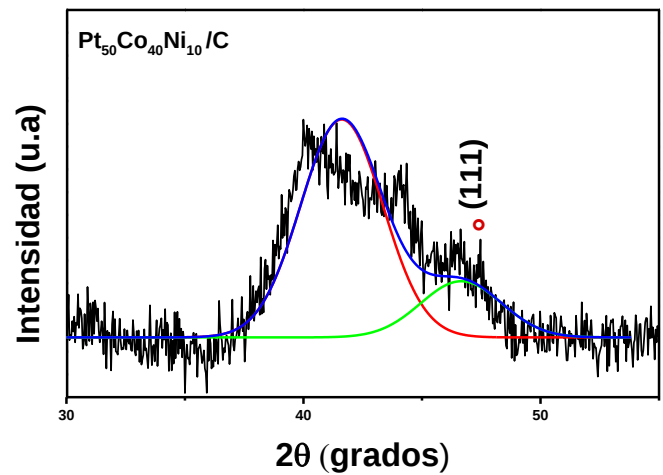
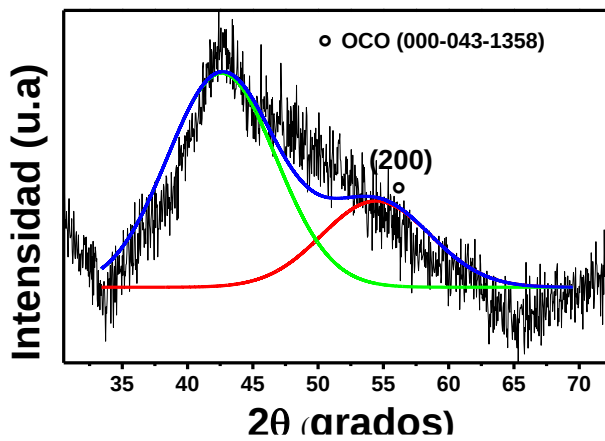


Figura. 5.24. Deconvoluciones de las aleaciones ternarias de PtNiCo/C

Tabla 5.9 Tamaño medio de los cristalitos de las aleaciones trimetálicas y parámetros de red

Electrodo	Diámetro
Co ₇₀ Pt ₂₀ Ni ₁₀ /C	4.5
Pt ₅₀ Ni ₄₀ Co ₁₀ /C	8.7
Ni ₇₀ Pt ₂₀ Co ₁₀ /C	4.095
Pt ₅₀ Co ₄₀ Ni ₁₀ /C	2.17

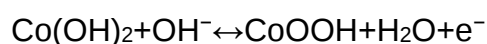
Caracterización electroquímica de las aleaciones de PtNiCo/C

Las aleaciones ternarias PtNiCo/C fueron evaluadas electroquímicamente mediante voltametría cíclica (CV) con el objetivo de determinar su comportamiento redox en medio alcalino, así como su desempeño catalítico hacia la reacción de oxidación de metanol (MOR). Las mediciones se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de trabajo de carbón vítreo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de calomel saturado (Hg₂Cl₂/Hg). El electrolito base fue KOH 1 M, y para la prueba catalítica se empleó una solución de KOH 1 M + CH₃OH 2 M.

Antes del análisis, los electrodos modificados se limpiaron electroquímicamente mediante 20 ciclos a 500 mV/s, y posteriormente se activaron a 50 mV/s hasta alcanzar una respuesta estable, todo en el intervalo de potencial de -0.9 a 0.8 V vs. ECS.

Los voltamogramas en KOH 1 M (Figuras 5.25-5.27) presentan las señales características de los procesos redox de Pt, Ni y Co, cuya intensidad y definición varían en función de la composición del catalizador:

En el catalizador $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$, se observa un par redox bien definido en la región de -0.6 a -0.3 V, correspondiente a la adsorción/desorción de hidrógeno sobre la superficie de Pt. Adicionalmente, se identifica un hombro en torno a $0.2-0.3$ V, atribuible a la oxidación superficial de Co(II) a Co(III):



En contraste, $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}/\text{C}$ muestra una curva más difusa, sin señales bien definidas de Co o Ni, pese a su alto contenido de níquel. Esto podría deberse a una menor disponibilidad superficial de estos metales o a su integración en la red de Pt. La respuesta es menos intensa, lo que sugiere una menor densidad de sitios activos electroquímicos.

Ambos catalizadores presentan los procesos redox característicos del Pt:



Las diferencias observadas se relacionan con los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos X (DRX), que indicaron una mejor formación de solución sólida y menor tamaño de cristalita en el catalizador $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$, lo cual favorece la dispersión superficial de los metales y la reactividad electroquímica.

En las Figuras 5.28-5.31 se muestran los voltamogramas registrados en KOH 1 M + CH_3OH 2 M, donde se evalúa la actividad de los catalizadores hacia la oxidación de metanol. Los perfiles voltamétricos muestran un aumento anódico característico de la MOR, con diferencias significativas entre los materiales:

$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$ presenta una alta densidad de corriente anódica, con un potencial de

onset cercano a -0.2 V, lo cual sugiere una alta actividad catalítica. La forma definida de la curva y la pendiente ascendente indican una oxidación eficiente del metanol y de especies intermedias, atribuible a la presencia sinérgica de Pt (sitios activos), Co (aportador de OH^-) y una buena estructura tipo FCC.

$\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{70}/\text{C}$ muestra una menor densidad de corriente y un perfil menos definido. Aunque contiene alto contenido de Co, la baja proporción de Pt y la falta de una aleación homogénea (confirmada por DRX) parecen limitar su eficiencia, posiblemente debido a una mayor segregación de fases y menor cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción del metanol.

El área electroquímicamente activa (ECSA) fue calculada a partir de los voltamogramas en KOH, considerando la carga asociada a la adsorción de hidrógeno sobre Pt. El catalizador $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$ presentó el valor de ECSA más alto, lo cual concuerda con su menor tamaño de cristalita y su alta actividad observada en MOR. En contraste, $\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{70}\text{Co}_{10}/\text{C}$ mostró el menor valor de ECSA, alineado con su bajo desempeño catalítico y pobre integración estructural.

La tolerancia al CO fue evaluada mediante la relación I_f/I_b entre el pico directo (oxidación de metanol) y el inverso (oxidación de residuos como CO_{ads}). Un valor alto de I_f/I_b indica mayor facilidad para oxidar intermediarios tóxicos como el CO:

$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$ mostró la relación I_f/I_b más alta, evidenciando alta resistencia al envenenamiento por CO y regeneración eficiente de la superficie.

$\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{70}\text{Co}_{10}/\text{C}$, con la relación más baja, exhibe menor tolerancia al CO, lo que limita su uso práctico como ánodo en celdas de combustible.

Los resultados electroquímicos se correlacionan fuertemente con los parámetros estructurales determinados por DRX. Las aleaciones que exhiben: Solución sólida bien formada, menor tamaño de cristalita, Buena dispersión metálica, fueron también aquellas que mostraron mayor ECSA, mayor densidad de corriente en MOR y mayor tolerancia al CO. En contraste, los materiales con pobre integración metálica y mayor

segregación estructural presentaron un desempeño electroquímico significativamente menor.

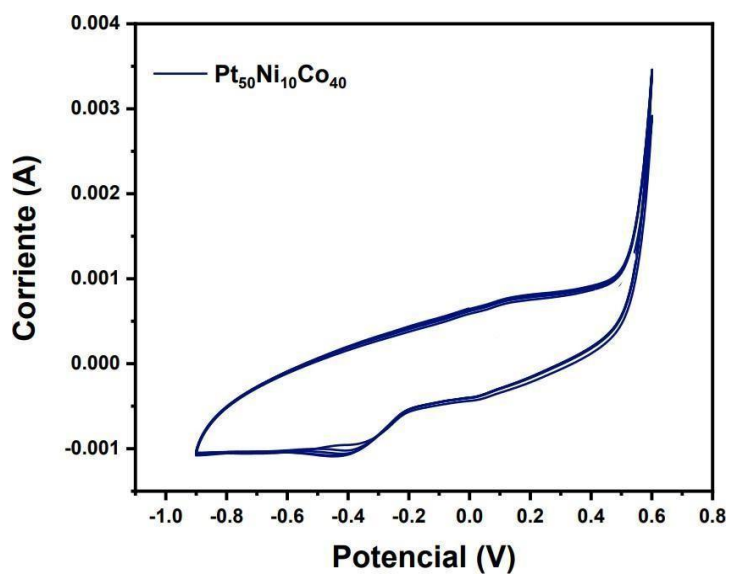


Figura 5.25. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{70}$ en KOH .

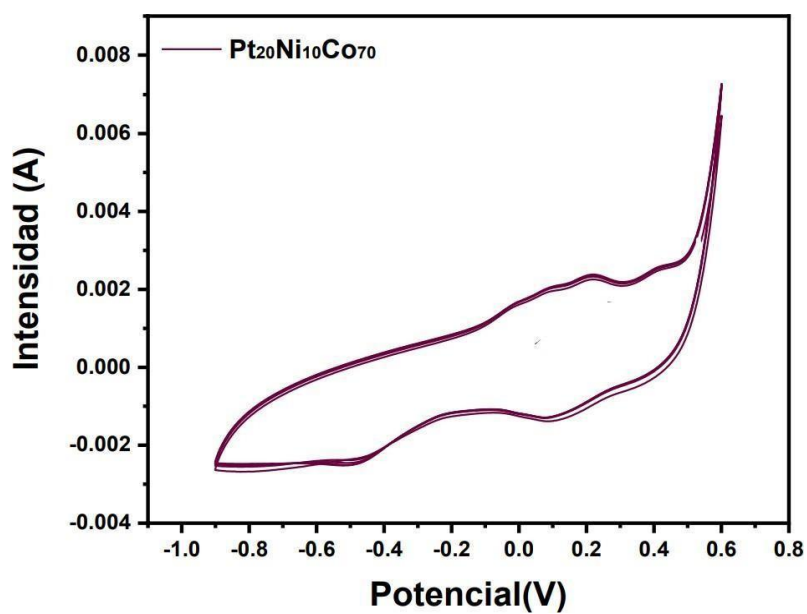


Figura 5.26. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}$ en KOH.

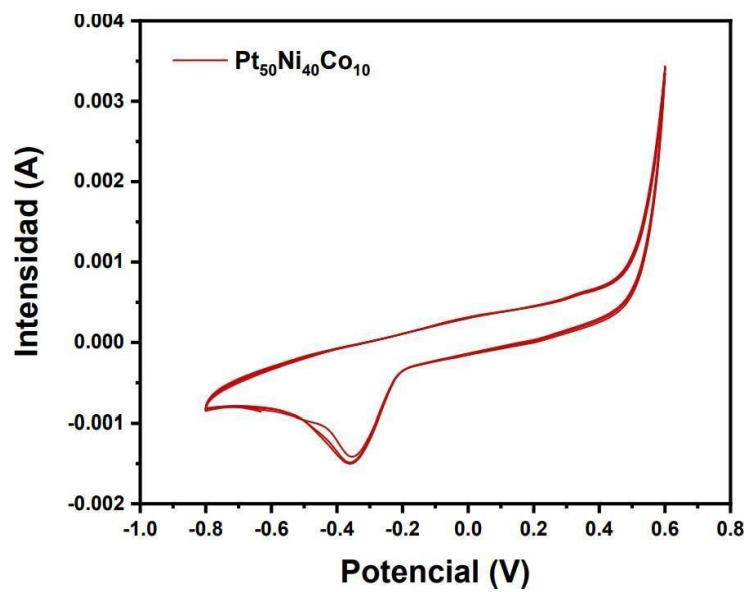


Figura 5.27. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{70}\text{Co}_{40}$ en KOH.

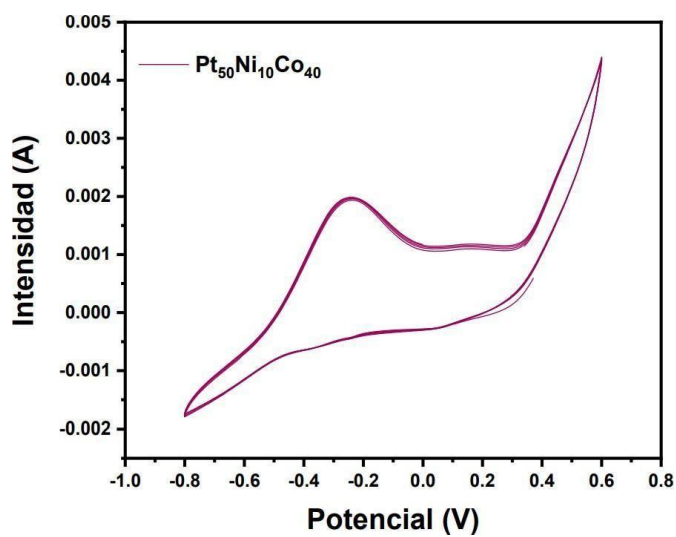


Figura 5.28. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}$ en KOH 1M + CH_3OH 2M.

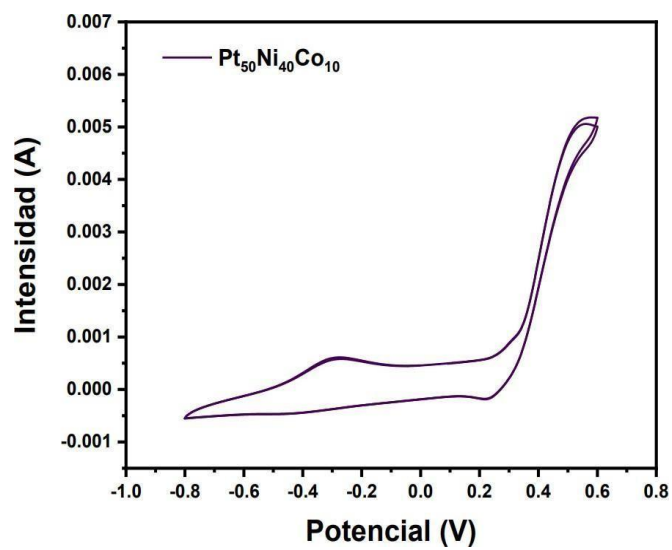


Figura 5.29. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}$ en KOH 1M + CH_3OH 2M.

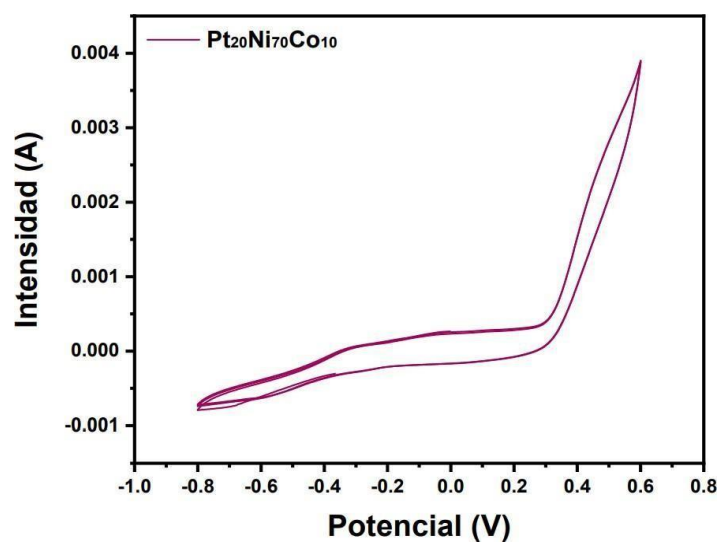


Figura 5.30. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}$ en KOH 1M + CH_3OH 2M

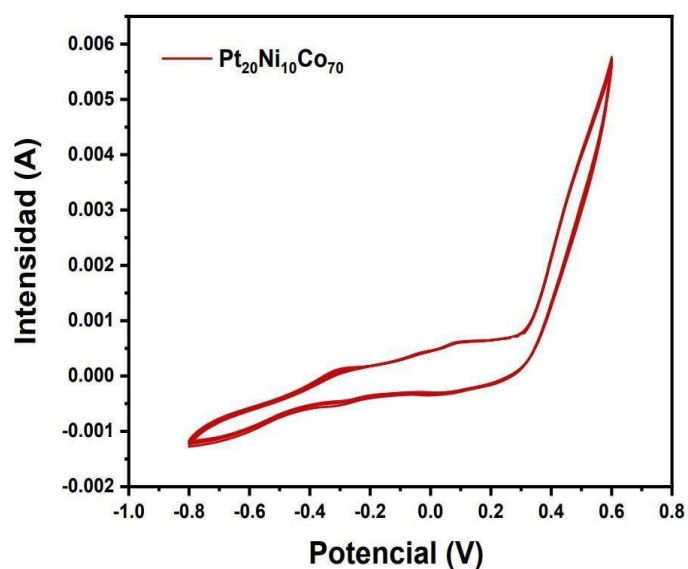


Figura 5.31. Curva de CV del catalizador de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}$ en KOH 1M + CH_3OH 2M.

Tabla 5.10. Relación I_f/I_b en KOH 1 M + CH_3OH 2M

Muestra	Potencial onset (VNHE)	Potencial máximo (Va)	Pico de corriente (I_f)	Pico de potencial (Vb)	Pico de corriente (I_b)	I_f/I_b
$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$	-0.54	-0.249	.00195	-0.395E^{-4}	-0.54E^{-4}	36.11
$\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Co}_{10}/\text{C}$	-0.573	-0.292	6.027E^{-4}	-0.527	1.038E^{-4}	5.806
$\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{70}\text{Co}_{10}/\text{C}$	-0.672	-0.329	3.51E^{-5}	-0.434	5.78E^{-4}	0.060
$\text{Pt}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{70}$	-0.432	-0.305	1.21E^{-4}	-0.428	1.92E^{-4}	0.632

También se llevaron a cabo pruebas cronoamperométricas para cada una de las aleaciones. Se puede apreciar que la corriente fue disminuyendo conforme pasaba esto atribuido al envenenamiento de los sitios activos por los productos

secundarios generados durante la reacción de oxidación (CO). El material que presentó mayor intensidad de corriente fue el de $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$ que también el que se mantuvo más estable conforme el transcurso del tiempo, resultado que coincide con la técnica de voltametría cíclica.

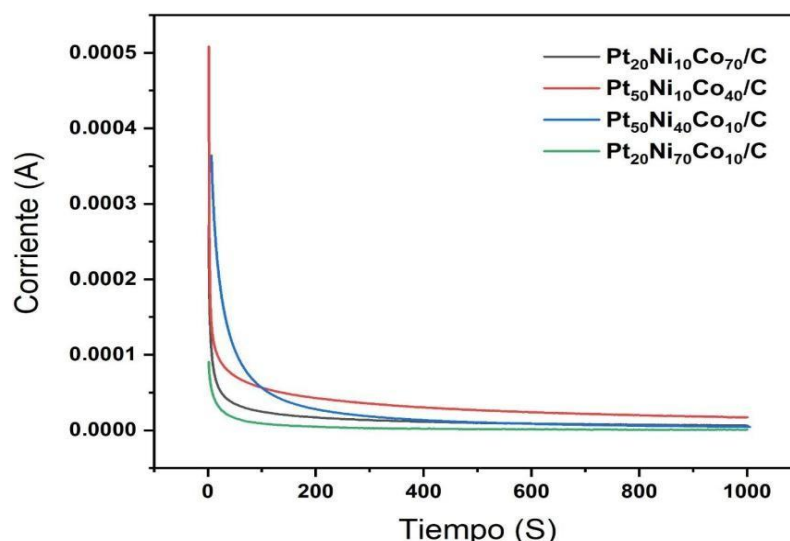


Figura 5.25. Cronoamperograma de las aleaciones ternarias de PtCoNi/C

Comparación electroquímica de catalizadores preparados por el mismo método coloidal

Con el objetivo de evaluar el efecto de la composición metálica y los parámetros específicos de síntesis sobre la actividad catalítica, se realizó una comparación entre dos sistemas ternarios: PtNiCo/C y PtPdCo/C , ambos preparados mediante el método coloidal por transferencia de ligandos organometálicos. Aunque la ruta de síntesis fue la misma en principio, se introdujeron variaciones en la naturaleza del estabilizante y en las proporciones metálicas utilizadas, particularmente sustituyendo paladio por níquel entre ambas series.

La incorporación de níquel como tercer metal responde al interés de explorar su papel frente al cobalto, dado que ambos son metales de transición capaces de participar en mecanismos bifuncionales. En condiciones alcalinas, el Ni puede transformarse en especies $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$, que aportan grupos $-\text{OH}$ necesarios para la oxidación de intermediarios adsorbidos como CO_{ads} , favoreciendo la regeneración de sitios activos de Pt. Además, la aleación con Ni modifica el centro de la banda-d de Pt,

ajustando la energía de adsorción de especies clave (CO, H*, metanol) y, con ello, la cinética de la reacción. Así, probar níquel en lugar de cobalto resulta interesante no solo por su carácter de metal de transición, sino también por su capacidad de modular tanto las propiedades electrónicas como el entorno superficial del catalizador, permitiendo establecer comparaciones directas entre los dos elementos como promotores en sistemas ternarios.

La elección de las combinaciones metálicas respondió a criterios diferenciados: en el caso de PtPdCo/C, la presencia de Pd buscó aprovechar su reconocida actividad en medio alcalino y su capacidad para mejorar la cinética de oxidación de alcoholes; mientras que en PtNiCo/C se exploró el uso de Ni como alternativa de bajo costo, evaluando su aporte a la actividad catalítica mediante mecanismos bifuncionales y modificaciones electrónicas sobre Pt. En ambos casos, el cobalto se mantuvo como un componente común por su capacidad de generar especies oxihidróxidas (CoOOH) que favorecen la remoción de CO_{ads}.

En relación con la caracterización superficial mediante FTIR, ambos sistemas evidenciaron la presencia de residuos de estabilizante tras la síntesis. En PtPdCo/C se identificaron bandas asociadas a grupos -NH₂, C-N y CH₂/CH₃, aunque en menor intensidad, sugiriendo una eliminación más eficiente de la hexadecilamina. Por el contrario, en PtNiCo/C las señales fueron más marcadas, confirmando la permanencia de restos orgánicos sobre la superficie del catalizador. Este hallazgo es relevante, ya que la retención de estabilizante puede dificultar la accesibilidad de los sitios activos metálicos durante la MOR, reduciendo la eficiencia global. La comparación indica que la interacción de la HDA con las superficies Pt-Ni-Co fue más fuerte o menos susceptible de remoción que en Pt-Pd-Co, lo que otorgó ventaja al sistema con Pd.

Los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos X (DRX) también mostraron contrastes importantes. En PtPdCo/C se observó la formación de una solución sólida bien definida, con un desplazamiento de los planos característicos de Pt hacia mayores ángulos, lo que confirmó la incorporación de Pd y Co en la red cúbica centrada en las caras (FCC). Además, se registró un tamaño de cristalita relativamente pequeño, lo que se traduce en una mayor área superficial y, por ende, mayor número de sitios activos accesibles. En cambio, PtNiCo/C presentó picos más anchos y menos

definidos, lo que sugiere un menor grado de aleación y mayor segregación de fases, especialmente en composiciones con alto contenido de Ni o Co. El tamaño de cristalita fue mayor en comparación con PtPdCo/C, lo que repercute directamente en una menor área electroquímicamente activa. Esta diferencia estructural se reflejó de manera clara en los resultados catalíticos: mientras PtPdCo/C aprovechó su estructura homogénea y fina dispersión metálica para maximizar la oxidación del metanol, PtNiCo/C mostró limitaciones derivadas de una integración menos eficiente de sus componentes.

Desde el punto de vista electroquímico, ambos sistemas presentaron las señales características de los procesos redox de Pt y de los metales secundarios, aunque con distinta definición. En PtNiCo/C, los voltamogramas revelaron respuestas más difusas, atribuibles a la menor disponibilidad superficial de Ni y Co o a su integración incompleta en la red de Pt. En contraste, PtPdCo/C mostró curvas más definidas y corrientes de mayor intensidad, lo que refleja una mayor densidad de sitios activos electroquímicos.

La evaluación de la actividad catalítica hacia la MOR reforzó estas diferencias. PtPdCo/C exhibió densidades de corriente anódica significativamente más altas, con un potencial de onset más negativo y perfiles voltamétricos claros y ascendentes, indicadores de una oxidación más eficiente del metanol y de sus intermediarios. En PtNiCo/C, la actividad fue menor, especialmente en composiciones con bajo contenido de Pt, donde la segregación estructural y la cobertura por estabilizante redujeron el desempeño catalítico.

En términos de área electroquímicamente activa (ECSA), PtPdCo/C alcanzó valores más elevados, en concordancia con el menor tamaño de cristalita y la mayor homogeneidad estructural observada por DRX. PtNiCo/C, por el contrario, presentó los valores más bajos de ECSA, lo que coincidió con su pobre integración metálica y baja actividad en MOR.

Finalmente, la tolerancia al CO, evaluada mediante la relación I_f/I_b , confirmó la superioridad de PtPdCo/C. Este sistema mostró valores más altos, lo que evidencia una mayor capacidad para oxidar intermediarios como CO_{ads} y regenerar la

superficie catalítica durante la reacción. PtNiCo/C, en cambio, registró las relaciones más bajas, reflejando una menor resistencia al envenenamiento por CO.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten establecer que, aunque ambos sistemas comparten una metodología de síntesis común y la inclusión de Co como promotor, el reemplazo de Pd por Ni resultó en un deterioro significativo del desempeño catalítico. La aleación PtPdCo/C demostró ventajas claras en términos de homogeneidad estructural, menor tamaño de cristalita, mayor ECSA, alta actividad en MOR y mejor tolerancia al CO. En contraste, PtNiCo/C presentó limitaciones asociadas a una menor integración metálica, mayor retención de estabilizante y menor accesibilidad de sitios activos. Estos hallazgos evidencian que, bajo las condiciones de síntesis empleadas, el sistema PtPdCo/C se perfila como el más prometedor para aplicaciones en celdas de combustible de metanol directo.

Influencia de la composición y parámetros de síntesis en el desempeño catalítico

Ambos sistemas se sintetizaron por el método coloidal, que permite el crecimiento controlado de nanopartículas estabilizadas mediante ligandos orgánicos. En el caso de PtNiCo/C, se empleó hexadecilamina (HDA) como estabilizante, la cual permitió obtener tamaños de cristalita reducidos y estructuras tipo FCC. No obstante, el análisis por FTIR indicó que ciertos residuos de HDA permanecen sobre la superficie, lo que podría influir en las propiedades de adsorción durante la reacción.

Los voltamogramas en medio alcalino y en presencia de metanol demostraron que el catalizador Pt₅₀Ni₁₀Co₄₀/C mostró un comportamiento electroquímico favorable, con una alta ECSA, baja resistencia al inicio de oxidación (onset potential) y una buena relación I_f/I_b, lo cual indica tolerancia al envenenamiento por CO. Sin embargo, otras formulaciones con alto contenido de níquel como Pt₂₀Ni₇₀Co₁₀/C presentaron baja actividad, posiblemente debido a la pasivación del Ni o a una menor formación de solución sólida.

Por otro lado, las aleaciones CoPtPd/C, aunque sintetizadas con el mismo enfoque

coloidal, mostraron mayor control estequiométrico y mejor efecto sinérgico entre sus componentes, especialmente cuando el contenido de cobalto se incrementó al 70 % en peso. Entre ellas, $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ se destacó por presentar la mayor densidad de corriente en MOR y la mejor tolerancia al CO, a pesar de tener un contenido reducido de Pt. Este rendimiento se atribuye a la sinergia entre Co y Pd, que facilita la oxidación de especies intermedias y la regeneración de la superficie activa.

Aunque ambas series fueron obtenidas mediante el mismo método de síntesis, los resultados evidencian que:

CoPtPd/C , particularmente $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$, presentó mejores resultados electroquímicos en MOR, gracias a una integración estructural eficiente y un efecto sinérgico más pronunciado entre Co y Pd, que permitió mantener alta actividad con bajo contenido de Pt.

PtNiCo/C , especialmente $\text{Pt}_{50}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}/\text{C}$, mostró buen comportamiento gracias a su alta área activa (ECSA) y buena formación de aleación, aunque con un efecto sinérgico menos destacado. En este caso, la presencia de residuos de HDA podría haber influido negativamente en la adsorción de especies clave, y el Ni podría haber ofrecido una menor contribución catalítica frente al Pd.

En conjunto, estos resultados destacan la importancia de la composición metálica, el estabilizante y el control estructural, incluso bajo un mismo método sintético, como factores determinantes para la optimización de catalizadores en celdas de combustible de alcohol directo.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta tesis se sintetizaron aleaciones ternarias CoPtPd/C y PtNiCo/C mediante un método coloidal por desplazamiento de ligandos organometálicos, con el objetivo de evaluar su desempeño como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de metanol (MOR) en medio alcalino. La metodología empleada permitió un control preciso de la composición y la arquitectura de las nanopartículas, favoreciendo la formación de aleaciones con características estructurales y electrónicas adecuadas para aplicaciones en celdas de combustible de alcohol directo.

En la primera parte, las aleaciones CoPtPd/C mostraron que la incorporación de altos contenidos de cobalto (70% en peso) promueve un efecto sinérgico significativo con los metales nobles, favoreciendo la oxidación rápida de especies intermedias como CO_{ads} y mejorando la tolerancia al envenenamiento. El catalizador Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C fue el que presentó la mayor actividad catalítica hacia MOR, con una densidad de corriente elevada y una mayor eficiencia en la oxidación completa del metanol. Estos resultados son relevantes, ya que demuestran que es posible reducir de manera efectiva la cantidad de metales nobles sin comprometer el rendimiento catalítico. En la segunda parte, las aleaciones PtNiCo/C también fueron evaluadas bajo las mismas condiciones. El catalizador Pt₅₀Ni₁₀Co₄₀/C fue el que presentó mejor desempeño dentro de esta serie, exhibiendo un alto valor de ECSA, buen perfil redox y una razonable actividad en MOR. Sin embargo, su desempeño general fue inferior al observado para Co₇₀Pd₂₀Pt₁₀/C, tanto en términos de densidad de corriente como de tolerancia al CO. Además, otros catalizadores de esta serie, como Pt₂₀Ni₇₀Co₁₀/C, mostraron un bajo grado de aleación y segregación de fases, lo que resultó en una pérdida significativa de actividad y estabilidad catalítica.

Los materiales seleccionados en este estudio —Pt, Pd, Co y Ni— fueron elegidos por sus propiedades físico-químicas complementarias, que los hacen altamente adecuados para su uso en la reacción de oxidación de metanol (MOR) en medio alcalino. El platino (Pt) es ampliamente reconocido como uno de los metales más activos para la ruptura de enlaces C–H y la adsorción de

especies como CH_3OH y CO , pero su alto costo y susceptibilidad al envenenamiento por CO limitan su uso extensivo. En este contexto, el paladio (Pd), que también presenta actividad catalítica hacia MOR y es más abundante que el Pt , actúa como un co-catalizador eficiente, mejorando la resistencia al envenenamiento y contribuyendo al proceso de deshidrogenación del metanol.

Por su parte, el cobalto (Co) y el níquel (Ni) son metales de transición económicos que, aunque menos activos por sí solos, tienen un papel clave en la mejora de la eficiencia global del sistema catalítico. Estos metales favorecen la adsorción de especies oxigenadas (OH^-) provenientes del electrolito alcalino, facilitando la oxidación de los intermediarios como CO_{ads} y ayudando a regenerar los sitios activos de Pt y Pd . Este efecto bifuncional es esencial para romper la barrera cinética que limita la MOR y se ve potenciado cuando Co y Ni están bien integrados en una matriz metálica ternaria.

Comparando ambas series, se concluye que las aleaciones CoPtPd/C presentan un mejor desempeño electroquímico global en la oxidación de metanol en medio alcalino que las aleaciones PtNiCo/C . En particular, la aleación $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ supera a todas las demás composiciones evaluadas, debido a su notable sinergia metal-metal, su estructura homogénea y su elevada actividad catalítica con bajo contenido de Pt .

Entre los catalizadores evaluados, el material $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ presentó el mejor desempeño, lo que se atribuye a una mayor sinergia entre sus componentes, optimizando la actividad electrocatalítica. Además, este material mostró el menor tamaño de cristal, con un valor de 3.08 nm, determinado mediante difracción de rayos X, en concordancia con los resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Asimismo, $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ exhibió la mayor área electroquímica, lo que se correlaciona con una mayor densidad de corriente, alcanzando un valor de 34.09 mA/cm^2 , superior al de los demás materiales analizados. Este comportamiento sugiere que una mayor ECSA (Electrochemical Surface Area) permite una mejor exposición de los sitios activos, promoviendo una oxidación más eficiente del metanol.

Finalmente, los resultados obtenidos mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) fueron consistentes con los análisis de voltametría cíclica, lo que respalda la confiabilidad de los datos y confirma la superioridad del material $\text{Co}_{70}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{10}/\text{C}$ en términos de actividad catalítica y eficiencia electroquímica.

Bibliografía

- [1] Ahsan Anwara, Muhammad Siddiquea, Eyup Doganbe, Arshian Sharif. The moderating role of renewable and non-renewable energy in environment-income nexus for ASEAN countries: Evidence from Method of Moments Quantile Regression. *Renewable Energy*, vol. 164, pp 956-967, 2021. [2] Caetano, N. S.; Mata, T. M.; Martins, A. A.; Felgueiras, M. C. New Trends in Energy Production and Utilization. *Energy Procedia*, 107, 7–14 (2017).
- [2] Caetano, N. S.; Mata, T. M.; Martins, A. A.; Felgueiras, M. C. New Trends in Energy Production and Utilization. *Energy Procedia*, 107, 7–14 (2017).
- [3] Chien, F.; Ajaz, T.; Andlib, Z.; Chau, K. Y.; Ahmad, P.; Sharif, A. The role of technology innovation, renewable energy, and globalization in reducing environmental degradation in Pakistan: A step towards sustainable environment. *Renewable Energy*, 177, 308–317 (2021).
- [4] Wang, J.; Wang, H.; Fan, Y. Techno-Economic Challenges of Fuel Cell Commercialization. *Engineering*, 4(3), 352–360 (2018).
- [5] Mehrpooya, M.; Ghorbani, B.; Jafari, B.; Aghbashlo, M.; Pouriman, M. Modeling of a single cell micro proton exchange membrane fuel cell by a new hybrid neural network method. *Thermal Science and Engineering Progress*, 7, 8–19 (2018).
- [6] Borup, R. L.; Kusoglu, A.; Neyerlin, K. C.; Mukunda, R.; Ahluwalia, R. K.; Cullen, D. A.; More, K. L.; Weber, A. Z.; Myers, D. J. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 192–200 (2020).
- [7] Deng, M.; Zhang, Q.; Huang, Y.; Zhang, X. Integration and optimization for a PEMFC and PSA oxygen production combined system. *Energy Conversion and Management*, 236, 114062 (2021).
- [8] Seyhan, M.; Akansu, Y. E.; Murat, M. M.; Korkmaz, Y.; Akansu, S. O. Performance prediction of PEM fuel cell with wavy serpentine flow channel. *Energy*

Reports, 6, 1109–1118 (2020).

[9] Pollitt, H.; Mercure, J.-F. The role of money and the financial sector in energy-economy models used for assessing climate and energy policy. *Climate Policy*, 18, 184–197 (2018).

[10] Chiche, A.; Lindbergh, G.; Stenius, I.; Lagergren, C. Design of experiment to predict the time between hydrogen purges for an air-breathing PEM fuel cell in dead-end mode in a closed environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 13806–13817 (2021).

[11] Zeng, Z.; Qian, Y.; Zhang, Y.; Hao, C. A review of heat transfer and thermal management methods for temperature gradient reduction in solid oxide fuel cell (SOFC). *Applied Energy*, 280, 115899 (2020).

[12] Bassam, A. M.; Phillips, A. B.; Turnock, S. R.; Wilson, P. A. Development of a multi-scheme energy management strategy for a hybrid fuel cell driven passenger ship. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 622–635 (2017).

[13] de Troya, J. J.; Álvarez, C.; Fernández-Garrido, C.; Carral, L. Analysing the possibilities of using fuel cells in ships. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 2853–2866 (2016).

[14] Thermo-environmental and economic comparison of three different arrangements of solid oxide fuel cell–gas turbine (SOFC–GT) hybrid systems. *Energy Conversion and Management*, 168, 343–356 (2018).

[15] Chang, C.-P.; Wu, Y.-C.; Chen, W.-Y.; Pan, C.; Su, Y.-C.; Huang, Y.-J.; Tseng, F.-G. A hybrid phosphorus-acid fuel cell system incorporated with oxidative steam reforming of methanol reformer. *Renewable Energy*, 153, 530–538 (2020).

[16] Zinser, A.; Papakonstantinou, G.; Sundmacher, K. Analysis of mass transport processes in the anodic porous transport layer in PEM water electrolyzers. *Electrochimica Acta*, 389, 138761 (2021).

- [17] Panchenko, O.; Borgardt, E.; Zwaygardt, W.; Hackemüller, F. J.; Bram, M.; Kardjilov, N.; Arlt, T.; Manke, I.; Müller, M.; Stolten, D.; Lehnert, W. In-situ two-phase flow investigation of different porous transport layers for a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer with neutron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 390, 108–115 (2018).
- [18] Zheng, Y.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Ni, H.; Sun, Y.; Lou, Y.; Li, X.; Lu, Y. Application of Pt–Co nanoparticles supported on CeO₂–C as electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Materials Letters*, 221, 301–304 (2018).
- [19] Bharti, A.; Cheruvally, G. Surfactant assisted synthesis of Pt–Pd/MWCNT and evaluation as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 14729–14741 (2018).
- [20] Sanandiya, N. D.; Lee, S.; Rho, S.; Lee, H.; Kim, I. S.; Hwang, D. S. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbohydrate Polymer*, 208, 77–85 (2019).
- [21] Papasavva, S.; Veenstra, M.; Waldecker, J.; West, T. Impact of anode catalyst loadings and carbon supports to CO contamination in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 21136–21150 (2021).
- [22] Plevova, M.; Ashu, R.; Zitka, J.; Paidar, M. Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 17493–17504 (2019). [24] Panchenko, O.; Borgardt, E.; Zwaygardt, W.; Hackemüller, F. J.; Bram, M.; Kardjilov, N.; Arlt, T.; Manke, I.; Müller, M.; Stolten, D.; Lehnert, W. In-situ two-phase flow investigation of different porous transport layers for a polymer electrolyte membrane (PEM) electrolyzer with neutron spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 390, 108–115 (2018).
- [25] Zheng, Y.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Ni, H.; Sun, Y.; Lou, Y.; Li, X.; Lu, Y. Application of Pt–Co nanoparticles supported on CeO₂–C as electrocatalyst for direct methanol

fuel cell. *Materials Letters*, 221, 301–304 (2018).

[26] Bharti, A.; Cheruvally, G. Surfactant assisted synthesis of Pt–Pd/MWCNT and evaluation as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 14729–14741 (2018).

[27] Sanandiya, N. D.; Lee, S.; Rho, S.; Lee, H.; Kim, I. S.; Hwang, D. S. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbohydrate Polymers*, 208, 77–85 (2019).

[28] Papasavva, S.; Veenstra, M.; Waldecker, J.; West, T. Impact of anode catalyst loadings and carbon supports to CO contamination in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 21136–21150 (2021).

[29] Plevova, M.; Ashu, R.; Zitka, J.; Paidar, M. Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 17493–17504 (2019).

[30] Strbac, S.; Maksic, A.; Rakocevic, Z. Methanol oxidation on Ru/Pd (poly) in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 161–170 (2018).

[31] Chao, L.; Qin, Y.; He, J.; Ding, D.; Chu, F. Robust three-dimensional N-doped graphene supported Pd nanocomposite as efficient electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 15107–16114 (2017).

[32] Berghian-Grosan, C.; Radu, T.; Biris, A. R.; Dan, M. Platinum nanoparticles coated by graphene layers: A low-metal loading catalyst for methanol oxidation in alkaline media. *Journal of Energy Chemistry*, 40, 81–88 (2020).

[33] Zhang, B.-W.; Yang, H.-L.; Wang, Y.-X.; Dou, S.-X.; Liu, H.-K. A comprehensive review on controlling surface composition of Pt-based bimetallic electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, 8, 17035 (2018).

[34] Wang, W.; Lv, F.; Lei, B.; Wan, S.; Luo, M. C.; Guo, S. J. Tuning nanowires and nanotubes for efficient fuel-cell electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 28, 10117–10141 (2016).

[35] Zheng, Y.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Ni, H.; Sun, Y.; Lou, Y.; Li, X.; Lu, Y. Application of Pt–Co nanoparticles supported on CeO₂–C as electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Materials Letters*, 221, 301–304 (2018).

[36] Bharti, A.; Cheruvally, G. Surfactant assisted synthesis of Pt–Pd/MWCNT and evaluation as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 14729–14741 (2018).

[37] Sanandiya, N. D.; Lee, S.; Rho, S.; Lee, H.; Kim, I. S.; Hwang, D. S. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbohydrate Polymers*, 208, 77–85 (2019). [38] Yingping Zheng, Zhengying Zhang, Xin Zhang, Henmei Ni, Yueming Sun, Yongbing Lou, Xiaojun Li, Yang Lu. Application of Pt–Co nanoparticles supported on CeO₂–C as electrocatalyst for direct methanol fuel cell. *Materials Letters*, Vol. 221, pp. 301–304, 2018.

[39] Abha Bharti, Gouri Cheruvally. Surfactant assisted synthesis of Pt–Pd/MWCNT and evaluation as cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, 2018.

[40] Sanandiya N. D., Lee S., Rho S., Lee H., Kim I. S., Hwang D. S. Tunichrome-inspired pyrogallol functionalized chitosan for tissue adhesion and hemostasis. *Carbon Hydrogen Polymer*, Vol. 208, pp. 77–85, 2019.

[41] Stella Papasavva, Mike Veenstra, James Waldecker, Tony West. Impact of anode catalyst loadings and carbon supports to CO contamination in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, pp. 21136–21150, 2021.

[42] Michaela Plevovaa, Ramato Ashu, Tufaa Jan Zitkab, Martin Paidara. Development and testing of a novel catalyst-coated membrane with platinum-free catalysts for alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*,

Vol. 44, pp. 17493–17504, 2019.

[43] Strbac S., Maksi A., Rakocevic Z. Methanol oxidation on Ru/Pd (poly) in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 823, pp. 161–170, 2018.

[44] Chao L., Qin Y., He J., Ding D., Chu F. Robust three-dimensional N-doped graphene supported Pd nanocomposite as efficient electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, pp. 15107–16114, 2017.

[45] Camelia Berghian Grosan, Teodora Radu, Alexandru R. Biris, Monica Dan. Platinum nanoparticles coated by graphene layers: A low-metal loading catalyst for methanol oxidation in alkaline media. *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 40, pp. 81–88, 2020.

[46] B.-W. Zhang, H.-L. Yang, Y.-X. Wang, S.-X. Dou, H.-K. Liu. A Comprehensive Review on Controlling Surface Composition of Pt-Based Bimetallic Electrocatalysts. *Advanced Energy Materials*, Vol. 8, pp. 17035, 2018.

[47] W. Wang, F. Lv, B. Lei, S. Wan, M. C. Luo, S. J. Guo. Tuning Nanowires and Nanotubes for Efficient Fuel-Cell Electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, Vol. 28, pp. 10117–10141, 2016. [48] H. Mistry, A. S. Varela, S. Kuhl, P. Strasser, B. Roldan Cuenya. Nanostructured electrocatalysts with tunable activity and selectivity. *Rev. Materials*, vol. 6, pp. 1075–1080, 2016.

[49] Sunitha, M., Durgadevi, N., Sathish, A., & Ramachandran, T. Performance evaluation of nickel as anode catalyst for DMFC in acidic and alkaline medium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 46, pp. 592–599, 2018.

[50] Qiang Tan, Chengyong Shu, Janel Abbott, Qinfu Zhao, Liting Liu, Ting Qu, Yuanzhen Chen, Haiyan Zhu, Yongning Liu, & Gang Wu. Highly dispersed Pd–CeO₂ nanoparticles supported on N-doped core–shell structured mesoporous carbon for methanol oxidation in alkaline media. *ACS Catalysis*, vol. 7, pp. 6362–6371, 2019.

[51] Li, L., Qian, Y., Yang, J., Tan, X., Dai, Z., Jin, Y., et al. A novel structural design of hybrid nanotube with CNTs and CeO₂ supported Pt nanoparticles with improved performance for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.

[52] Kakaei, K., Rahimi, A., Husseindoost, S., Hamidi, M., Javan, H., & Balavandi, A. Fabrication of Pt/CeO₂ nanoparticles supported sulfonated reduced graphene oxide as an efficient electrocatalyst for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 3861–3869, 2016.

[53] Kunitomo, H., Ishitobi, H., & Nakagawa, N. Optimized CeO₂ content of the carbon nanofiber support of PtRu catalyst for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 297, pp. 400–407, 2015.

[54] Satyanarayana, M., Rajeshkhanna, G., Sahoo, M., & Rao, G. Electrocatalytic activity of Pd₂₀–xAg_x nanoparticles embedded in carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media. *ACS Applied Energy Materials*, vol. 8, pp. 3763–3770, 2018.

[55] Chen, L. X., Li, P., Lin, H. J., & Jia, D. Li. Promoting electrocatalytic methanol oxidation of platinum nanoparticles by cerium modification. *Nano Energy*, vol. 73, pp. 104784, 2020.

[56] Lou, X. Y., Chen, J. Y., Wang, M. D., Gu, J. L., Wu, P., Sun, D. M., et al. Carbon nanotubes supported cerium dioxide and platinum nanohybrids: layer-by-layer synthesis and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, vol. 41, pp. 20709–20719, 2015.

[57] Li, J., Luo, Z., He, F., Zuo, Y., Zhang, C., & Liu, J. Colloidal Ni–Co–Sn nanoparticles as efficient electrocatalysts for the methanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 45, pp. 22915–22924, 2018.

[58] Sanij, F. D., Balakrishnan, P., Leung, P., Shah, A., Su, H., & Xu, Q. Advanced Pd-based nanomaterials for electro-catalytic oxygen reduction in fuel cells.

International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, pp. 14596–14627, 2021.

[59] da Silva, E. P., Fragal, V. H., Silva, R., Pinto, A. H., Sequinel, T., Ferrer, M., & Gorup, L. F. Nanocatalysts for fuel cells. *Nanotechnology in the Automotive Industry*, vol. 28, pp. 579–604, 2022.

[60] Nacef, M., Chelaghmia, M. L., Affoune, A. M., & Pontié, M. Nanocatalysts for direct propanol fuel cells. *Nanomaterials for Alcohol Fuel Cells*, vol. 49, pp. 103–128, 2019.

[61] Lüsi, M., Erikson, H., Piirsoo, H. M., Paiste, P., Aruväli, J., Kikas, A., & Tammeveski, K. Oxygen reduction reaction on PdM/C (M = Pb, Sn, Bi) alloy nanocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 917, pp. 116–391, 2022.

[62] Das, S., Dutta, K., Nessim, G. D., & Kader, M. A. Introduction to direct methanol fuel cells. *Direct Methanol Fuel Cell Technology*, vol. 12, pp. 1–12, 2020.

[63] Yu, H., Davydova, E. S., Ash, U., Miller, H. A., Bonville, L., Dekel, D. R., & Maric, R. Palladium–ceria nanocatalyst for hydrogen oxidation in alkaline media: Optimization of the Pd–CeO₂ interface. *Nano Energy*, vol. 57, pp. 820–826, 2019.

[64] Elsherif, S. A., El Sawy, E. N., & Ghany, N. A. A. Polyol synthesized graphene/Pt_xNi_{100-x} nanoparticles alloy for improved electrocatalytic oxidation of methanol in acidic and basic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 850, pp. 113–601, 2020.

[65] Anjos, R. P., Santos, A. O., Antoniassi, R. M., Alves, O. C., Ponzio, E. A., & Silva, J. C. M. The effect of tin addition to platinum catalysts with different morphologies towards methanol electrooxidation in alkaline media. *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, pp. 6253–6260, 2020.

[66] Wang, C., & Spendelow, J. S. Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 28, pp. 100715, 2021.

- [67] Antolini, E. The oxygen reduction on Pt–Ni and Pt–Ni–M catalysts for low-temperature acidic fuel cells: a review. *International Journal of Energy Research*, vol. 42, pp. 3747–3769, 2018.
- [68] Daş, E., Gürsel, S. A., & Yurtcan, A. B. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 165, 104962, 2019.
- [69] Ly, A., Asset, T., & Atanassov, P. Integrating nanostructured Pt-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 478, 228516, 2020.
- [70] Prokop, M., Drakselova, M., & Bouzek, K. Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation. *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 20, pp. 20–27, 2020.
- [71] Vedarajan, R., Prithi, J., & Rajalakshmi, N. Advanced nanocatalysts for fuel-cell technologies. In *Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation*, vol. 6, pp. 165–191, 2020.
- [72] Tang, X., Fang, D., Qu, L., Xu, D., Qin, X., Qin, B., & Yi, B. Carbon-supported ultrafine Pt nanoparticles modified with trace amounts of cobalt as enhanced oxygen reduction reaction catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 40, pp. 504–514, 2019.
- [73] Chu, T., Xie, M., Yang, D., Ming, P., Li, B., & Zhang, C. Highly active and durable carbon-supported Pt–rare earth catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 27291–27298, 2020.
- [74] Eriksson, B., Montserrat-Sisó, G., Brown, R., Skála, T., Lindström, R. W., Lindbergh, G., & Lagergren, C. Enhanced oxygen reduction activity with rare earth metal alloy catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, vol. 387, 138454, 2021.

- [75] Peera, S. G., Lee, T. G., & Sahu, A. K. Pt–rare earth metal alloy/metal oxide catalysts for oxygen reduction and alcohol oxidation reactions: an overview. *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, pp. 1866–1891, 2019.
- [76] Santos, D. M. F., Lourenço, J. R. B., Maccio, D., Saccone, A., Sequeira, C. A. C., & Figueiredo, J. L. Ethanol electrooxidation at platinum–rare earth (RE = Ce, Sm, Ho, Dy) binary alloys. *Energies*, vol. 13, pp. 1658, 2020.
- [77] Zhang, J., & Shen, S. Degradation of Pt-based catalysts in PEMFC. In *Low Platinum Fuel Cell Technologies*, vol. 3, pp. 167–222. Springer, Berlin, Heidelberg, 2021.
- [78] Zhang, Y., Ye, K., Gu, Q., Jiang, Q., Qin, J., Leng, D., & Yin, F. Optimized oxygen reduction activity by tuning shell component in Pd@Pt-based core–shell electrocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 604, pp. 301–309, 2021.
- [79] Hu, Y., Jensen, J. O., Cleemann, L. N., Brandes, B. A., & Li, Q. Synthesis of Pt–rare earth metal nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, pp. 953–961, 2019.
- [80] Goor, M., Menkin, S., & Peled, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 3138–3143, 2019.
- [81] Hames, Y., Kaya, K., Baltacioglu, E., & Turksoy, A. Analysis of the control strategies for fuel saving in hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, pp. 10810–10820, 2018.
- [82] Zhang, S., Saji, S. E., Yin, Z., Zhang, H., Du, Y., & Yan, C. H. Rare-earth incorporated alloy catalysts: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, vol. 33, 200598, 2021.
- [83] Kim, D. H., Lee, E., & Pak, C. Effect of rare-earth elements in Pd ternary alloy

catalysts on activity toward oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, vol. 359, pp. 106–111, 2021.

[84] An, N., Li, S., Duchesne, P. N., Wu, P., Zhang, W., Lee, J.-F., & Zhang, W. Size effects of platinum colloid particles on the structure and CO oxidation properties of supported Pt/Fe₂O₃ catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 2015.

[85] Zhang, H., Fang, S., & Hu, Y. H. Recent advances in single-atom catalysts for CO oxidation. *Catalysis Reviews*, vol. 42, pp. 1–42, 2020.

[86] Yoon, K. R., Kim, J. M., Lee, K. A., Hwang, C. K., Akpe, S. G., Lee, Y. J., & Kim, J. Y. Activity–stability benefits of Pt/C fuel cell electrocatalysts prepared via remote CeO₂ interfacial doping. *Journal of Power Sources*, vol. 496, 229798, 2021. [87] Anjos, R. P., Santos, A. O., Antoniassi, R. M., Alves, O. C., Ponzio, E. A., & Silva, J. C. M. (2021). The Effect of Tin Addition to Platinum Catalysts with Different Morphologies towards Methanol Electrooxidation in Alkaline Media. *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, pp. 6253–6260, 2020.

[88] Wang, C., & Spendelow, J. S. Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 28, pp. 100–715, 2021.

[89] Antolini, E. The oxygen reduction on Pt-Ni and Pt-Ni-M catalysts for low-temperature acidic fuel cells: a review. *International Journal of Energy Research*, vol. 42, pp. 3747–3769, 2018.

[90] Daş, E., Gürsel, S. A., & Yurtcan, A. B. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions. *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 165, 104962, 2019.

[91] Ly, A., Asset, T., & Atanassov, P. Integrating nanostructured Pt-based electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, vol. 478, pp. 228516, 2020.

- [92] Prokop, M., Drakselova, M., & Bouzek, K. Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation. *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 20, pp. 20–27, 2020.
- [93] Vedarajan, R., Prithi, J., & Rajalakshmi, N. Advanced nanocatalysts for fuel-cell technologies. In *Nanomaterials for Sustainable Energy and Environmental Remediation*, vol. 6, pp. 165–191, 2020.
- [94] Tang, X., Fang, D., Qu, L., Xu, D., Qin, X., Qin, B., & Yi, B. Carbon-supported ultrafine Pt nanoparticles modified with trace amounts of cobalt as enhanced oxygen reduction reaction catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 40, pp. 504–514, 2019.
- [95] Chu, T., Xie, M., Yang, D., Ming, P., Li, B., & Zhang, C. Highly active and durable carbon support Pt-rare earth catalyst for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 27291–27298, 2020.
- [96] Eriksson, B., Montserrat-Sisó, G., Brown, R., Skála, T., Lindström, R. W., Lindbergh, G., & Lagergren, C. Enhanced oxygen reduction activity with rare earth metal alloy catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, vol. 387, pp. 138454, 2021.
- [97] Peera, S. G., Lee, T. G., & Sahu, A. K. Pt-rare earth metal alloy/metal oxide catalysts for oxygen reduction and alcohol oxidation reactions: an overview. *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 3, pp. 1866–1891, 2019.
- [98] Santos, D. M. F., Lourenço, J. R. B., Maccio, D., Saccone, A., Sequeira, C. A. C., & Figueiredo, J. L. Ethanol electrooxidation at platinum-rare earth (RE = Ce, Sm, Ho, Dy) binary alloys. *Energies*, vol. 13, pp. 16–58, 2020.
- [99] Zhang, J., & Shen, S. Degradation of Pt-Based Catalysts in PEMFC. In *Low Platinum Fuel Cell Technologies*, vol. 3, pp. 167–222. Springer, Berlin, Heidelberg, 2021.

- [100] Zhang, Y., Ye, K., Gu, Q., Jiang, Q., Qin, J., Leng, D., & Yin, F. Optimized oxygen reduction activity by tuning shell component in Pd@Pt-based core-shell electrocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 604, pp. 301–309, 2021.
- [101] Hu, Y., Jensen, J. O., Cleemann, L. N., Brandes, B. A., & Li, Q. Synthesis of Pt–rare earth metal nanoalloys. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, pp. 953–961, 2019.
- [102] Goor, M., Menkin, S., & Peled, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 3138–3143, 2019.
- [103] Hames, Y., Kaya, K., Baltacioglu, E., & Turksoy, A. Analysis of the control strategies for fuel saving in the hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 23, pp. 10810–10822, 2018.
- [104] Zhang, S., Saji, S. E., Yin, Z., Zhang, H., Du, Y., & Yan, C. H. Rare-Earth Incorporated Alloy Catalysts: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, vol. 33, pp. 200598, 2021.
- [105] Kim, D. H., Lee, E., & Pak, C. Effect of rare-earth elements in Pd ternary alloy catalysts on activity toward oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, vol. 359, pp. 106–111, 2021.
- [106] An, N., Li, S., Duchesne, P. N., Wu, P., Zhang, W., Lee, J.-F., & Zhang, W. Size Effects of Platinum Colloid Particles on the Structure and CO Oxidation Properties of Supported Pt/Fe₂O₃ Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 2015.
- [107] Zhang, H., Fang, S., & Hu, Y. H. Recent advances in single-atom catalysts for CO oxidation. *Catalysis Reviews*, vol. 42, pp. 1–42, 2020.
- [108] Yoon, K. R., Kim, J. M., Lee, K. A., Hwang, C. K., Akpe, S. G., Lee, Y. J., &

Kim, J. Y. Activity-stability benefits of Pt/C fuel cell electrocatalysts prepared via remote CeO₂ interfacial doping. *Journal of Power Sources*, vol. 496, pp. 229798, 2021. [109] Yoon, K. R., Kim, J. M., Lee, K. A., Hwang, C.-K., Akpe, S. G., Lee, Y. J., & Kim, J. Y. Activity–stability benefits of Pt/C fuel cell electrocatalysts prepared via remote CeO₂ interfacial doping. *Journal of Power Sources*, vol. 496, pp. 229798, 2021.

[110] Li, S., Tian, Z. Q., Liu, Y., Jang, Z., Hasan, S. W., Chen, X., & Shen, P. K. Hierarchically skeletal multi-layered Pt–Ni nanocrystals for highly efficient oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 42(4), pp. 648–657, 2021.

[111] Goor, M., Menkin, S., & Peled, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 3134–3143, 2019.

[112] Hames, Y., Kaya, K., Baltacioglu, E., & Turksoy, A. Analysis of the control strategies for fuel saving in hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 10810–10821, 2018.

[113] Lei, W., Li, M., He, L., Meng, X., Mu, Z., & Yu, W. A general strategy for bimetallic Pt-based nano-branched structures as highly active and stable oxygen reduction and methanol oxidation bifunctional catalysts. *Nano Research*, vol. 13, pp. 638–645, 2021.

[114] Du, M., Chen, B., Hu, Y., Chen, J., Nie, J., & Ma, G. Pt-based alloy nanoparticles embedded in electrospun porous carbon nanofibers as electrocatalysts for methanol oxidation reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 47, pp. 978–988, 2022.

[115] Spiegel, C. *Designing and Building Fuel Cells*. McGraw Hill, 2007.

[116] Hoogers, G. *Fuel Cell Technology Handbook*. New York, vol. 50, pp. 50–250, 2003.

- [117] Ketelaar, J. A. History in Fuel Cell Systems. New York: Plenum Press, pp. 19–35, 1993.
- [118] Stöver, D. Solid Oxide Fuel Cells VII. Proceedings of the Seventh International Symposium, Yokokawa. Pennington: The Electrochemical Society, vol. 7, 2001.
- [119] George, R. A. Status of tubular SOFC field unit demonstrations. Journal of Power Sources, vol. 86, pp. 134–139, 2000.
- [120] Singhal, S. C. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. Solid State Ionics, vol. 152, pp. 1–13, 2002.
- [121] Gorte, R. J., & Vohs, J. M. Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons. Journal of Catalysis, vol. 2, pp. 477–486, 2016.
- [122] Zhang, L., Chen, G., Dai, R., Lv, X., Yang, D., & Geng, S. A review of the chemical compatibility between oxide electrodes and electrolytes in solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, vol. 492, pp. 229–630, 2021.
- [123] Damo, U. M., Ferrari, M. L., Turan, A., & Massardo, A. F. Solid oxide fuel cell hybrid system: A detailed review of an environmentally clean and efficient source of energy. Energy, vol. 168, pp. 235–246, 2019.
- [124] Singh, M., Zappa, D., & Comini, E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, pp. 27643–27674, 2021.
- [125] Peng, J., Huang, J., Wu, X. L., Xu, Y. W., Chen, H., & Li, X. Solid oxide fuel cell (SOFC) performance evaluation, fault diagnosis and health control: A review. Journal of Power Sources, vol. 505, pp. 230–258, 2021.
- [126] Bhuvanendran, N., Ravichandran, S., Zhang, W., Ma, Q., Xu, Q., Khotseng, L., & Su, H. Highly efficient methanol oxidation on durable PtIr/MWCNT catalysts

for direct methanol fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 6447–6460, 2020.

[127] Gong, L., Yang, Z., Li, K., Xing, W., Liu, C., & Ge, J. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, pp. 1618–1628, 2018.

[128] Ferriday, T. B., & Middleton, P. H. Alkaline fuel cell technology – A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 46, pp. 18489–18510, 2021.

[129] Ojemaye, M. O., & Okoh, A. I. Global research direction on Pt and Pt-based electrocatalysts for fuel cell applications between 1990 and 2019: A bibliometric analysis. *International Journal of Energy Research*, vol. 45, pp. 15783–15796, 2021.

[130] Alias, M. S., Kamarudin, S. K., Zainoodin, A. M., & Masdar, M. S. Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 45, pp. 19620–19641, 2020.

[131] Abdullah, N., Kamarudin, S. K., & Shyuan, L. K. Novel anodic catalyst support for direct methanol fuel cell: Characterizations and single-cell performances. *Nanoscale Research Letters*, vol. 13, pp. 1–13, 2018.

[132] Goor, M., Menkin, S., & Peled, E. High power direct methanol fuel cell for mobility and portable applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 3138–3143, 2019.

[133] Xiong, L., Yang, X., Xu, M., Xu, Y., & Wu, D. Pt–Ni alloy nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes for methanol oxidation in alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 17, pp. 805–810, 2013.

[134] Sunitha, M., Durgadevi, N., Asha, S., & Ramachandran. Performance evaluation of nickel as anode catalyst for DMFC in acidic and alkaline medium. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 46, pp. 592–599, 2018.

- [135] Amin, R. S., Hameed, R. M. A., & El-Khatib, K. M. Microwave heated synthesis of carbon supported Pd, Ni and Pd–Ni nanoparticles for methanol oxidation in KOH solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 148, pp. 557–567, 2014.
- [136] Hosseini, M. G., Abdolmaleki, M., & Ashrafpour, S. Methanol electro-oxidation on a porous nanostructured Ni/Pd–Ni electrode in alkaline media. *Chinese Journal of Catalysis*, vol. 34, pp. 1712–1719, 2013.
- [137] Jafarian, M., Mahjani, M. G., Heli, H., Gobal, F., Khajehsharifi, H., & Hamed, M. H. A study of the electrocatalytic oxidation of methanol on a cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, vol. 48, pp. 3423–3429, 2003.
- [138] Ávila-García, M., Plata-Torres, M. A., Domínguez-Crespo, M., & Ramírez-Rodríguez, C., Arce-Estrada, E. M. Electrochemical study of Pt–Pd, Pt–Ru, Pt–Rh and Pt–Sn/C in acid media for hydrogen adsorption–desorption reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 75, pp. 434–435, 2007.
- [139] Ojani, R., Hasheminejad, E., & Raoof, J. B. Hydrogen evolution assisted electrodeposition of bimetallic 3D nano/microporous PtPd films and their electrocatalytic performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 203, 2014. [140] da Silva, E. P., Fragal, V. H., Silva, R., Pinto, A. H., Sequinel, T., Ferrer, M., & Gorup, L. F. Nanocatalysts for fuel cells. *Nanotechnology in the Automotive Industry*, vol. 28, pp. 579–604, 2022.
- [141] Nacef, M., Chelaghmia, M. L., Affoune, A. M., & Pontié, M. Nanocatalysts for Direct Propanol Fuel Cells. *Nanomaterials for Alcohol Fuel Cells*, vol. 49, pp. 103–128, 2019.
- [142] Lüsü, M., Erikson, H., Piirsoo, H. M., Paiste, P., Aruväli, J., Kikas, A., & Tammeveski, K. Oxygen reduction reaction on PdM/C (M = Pb, Sn, Bi) alloy nanocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 917, pp. 116–391, 2022.
- [143] Das, S., Dutta, K., Nessim, G. D., & Kader, M. A. Introduction to direct methanol

fuel cells. Direct Methanol Fuel Cell Technology, vol. 12, pp. 1–12, 2020.

[144] Yu, H., Davydova, E. S., Ash, U., Miller, H. A., Bonville, L., Dekel, D. R., & Maric, R. Palladium–ceria nanocatalyst for hydrogen oxidation in alkaline media: Optimization of the Pd–CeO₂ interface. Nano Energy, vol. 57, pp. 820–826, 2019.

[145] Elsherif, S. A., El Sawy, E. N., & Ghany, N. A. A. Polyol synthesized graphene/Pt_xNi_{100-x} nanoparticles alloy for improved electrocatalytic oxidation of methanol in acidic and basic media. Journal of Electroanalytical Chemistry, vol. 85, pp. 113–601, 2020.

[146] Naidoo, Q.-L., Naidoo, S., Petrik, L., Nechaev, A., & Ndungu, P. The influence of carbon-based supports and the role of synthesis procedures on the formation of platinum and platinum–ruthenium clusters and nanoparticles for the development of highly active fuel cell catalysts. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 37, pp. 9459–9469, 2013.

[147] Zhao, J., Zhou, Y., Qin, L., & Zhao, M. Synthesis of Pt–Co micro/nanoporous array with high activity for methanol electrooxidation. Materials Letters, vol. 216, pp. 166–169, 2018.

[148] Qiu, H.-J., Shen, X., Wang, J. Q., Hirata, A., Fujita, T., Wang, Y., & Chen, M. W. Aligned nanoporous Pt–Cu bimetallic microwires with high catalytic activity toward methanol electrooxidation. ACS Catalysis, vol. 5, pp. 3779–3785, 2015.

[149] Liu, L., Pippel, E., Scholz, R., & Gösele, U. Nanoporous Pt–Co alloy nanowires: fabrication, characterization, and electrocatalytic properties. Nano Letters, vol. 9, pp. 4352–4358, 2009.

[150] Yang, Y., Luo, L.-M., Zhang, R.-H., Du, J.-J., Shen, P.-C., Dai, Z.-X., et al. Free-standing ternary PtPdRu nanocatalysts with enhanced activity and durability for methanol electrooxidation. Electrochimica Acta, vol. 222, pp. 1094–1102, 2016.

[151] Jurkiewicz, K., Pawlyta, M., & Burian, A. Structure of carbon materials explored

by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. *Journal of Carbon Research*, pp. 84–92, 2018.

[152] Yun, K.-S., Kim, B.-R., Kang, W.-S., Jung, S.-C., Myung, S.-T., & Kim, S.-J. Preparation of carbon blacks by liquid phase plasma (LPP) process. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, pp. 44–52, 2013.

[153] Lazzarini, A., Piovano, A., Pellegrini, R., Agostini, G., Rudic, S., & Lamberti, C. Graphitization of activated carbons: a molecular-level investigation by INS, DRIFT, XRD and Raman techniques. *Physics Procedia*, pp. 85–98, 2016.

[154] Lee, S.-M., Lee, S.-H., & Roh, J.-S. Analysis of activation process of carbon black based on structural parameters obtained by XRD analysis. *Crystals*, pp. 137–148, 2015.

[155] Wang, Y., Nguyen, T. S., Liu, X., & Wang, X. Novel palladium–lead (Pd–Pb/C) bimetallic catalysts for electrooxidation of ethanol in alkaline media. *Journal of Power Sources*, pp. 19–22, 2010.

[156] An, S., Park, J.-H., Shin, C.-H., Joo, J., Ramasamy, E., & Hwang, J. Well-dispersed Pd₃Pt₁ alloy nanoparticles in large pore-sized mesocellular carbon foam for improved methanol-tolerant oxygen reduction reaction. *Carbon*, pp. 49–58, 2011.

[157] Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., Wang, G.-J., Du, C.-Y., & Yin, G.-P. Effect of Ni on PtRu/C catalyst performance for ethanol electrooxidation in acidic medium. *Journal of Physical Chemistry C*, pp. 65–82, 2011.

[158] He, W., Chen, M., Zou, Z., Li, Z., Zhang, X., & Jin, S.-A. Oxygen reduction on Pd₃Pt₁ bimetallic nanoparticles highly loaded on different carbon supports. *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 97–108, 2011.

Anexo A

Celdas de combustible alcalinas (AFC)

Las celdas de combustible alcalinas han sido empleadas por la NASA en diversas misiones espaciales, alcanzando eficiencias cercanas al 70%. Su temperatura típica de operación es de aproximadamente 250 °C, y utilizan como electrolito una matriz impregnada con una disolución acuosa de hidróxido de potasio (KOH), de donde proviene la denominación “alcalina”. El empleo de un electrolito acuoso constituye una ventaja importante, ya que la reacción catódica ocurre con mayor rapidez, mejorando significativamente el desempeño electroquímico.

Una celda alcalina típica (Figura A.1) es capaz de generar potencias en el rango de 300 W a 5 kW.

En comparación con las celdas PEM, las AFC presentan la ventaja de requerir materiales más económicos, tanto en el electrolito como en los catalizadores. Este tipo de tecnología admite el uso de metales preciosos y no preciosos (como el níquel), lo que convierte a las AFC en una alternativa potencial para la generación estacionaria de energía a baja potencia [16].

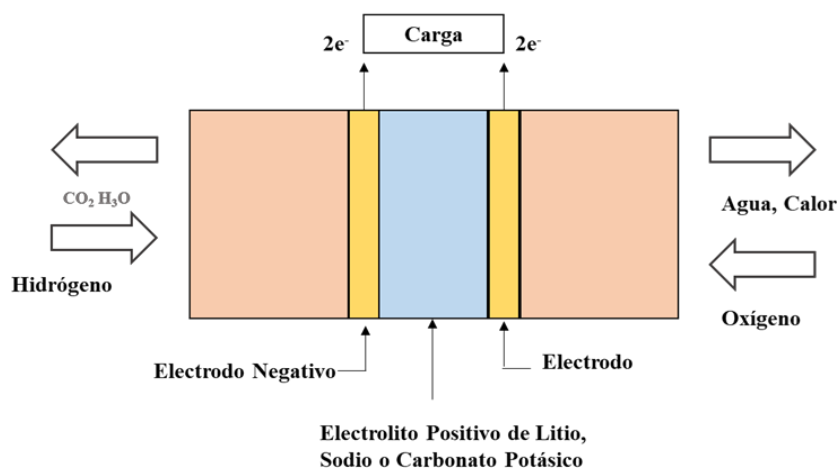


Figura A.1. Celda de combustible AFC

Celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) surgieron de manera paralela a las pilas de carbonato fundido, como resultado de experimentos realizados con electrolitos sólidos basados en óxidos de circonio, itrio, cerio, lantano y wolframio. Aunque las primeras composiciones desarrolladas con estos materiales no presentaron la conductividad eléctrica esperada, se identificaron reacciones no reportadas entre los electrolitos y diversos gases —incluyendo monóxido de carbono—, lo cual permitió evaluar su comportamiento bajo condiciones reales de operación.

En la década de 1940, algunos investigadores incorporaron monacita (LaCrO_4) a una mezcla de carbonato de sodio, trióxido de wolframio y vidrio de sosa, con el objetivo de mejorar la conductividad y la resistencia mecánica de estos materiales, obteniendo resultados notables. Posteriormente, en la década de 1950, los avances en la tecnología de óxidos sólidos aceleraron el desarrollo en esta área. Instituciones como el Instituto Técnico Central de Hague (Noruega), compañías carboníferas en Pennsylvania y la empresa General Electric impulsaron discusiones en torno a la elevada resistividad eléctrica de los ánodos y otros desafíos asociados a estos sistemas.

Como consecuencia de estas investigaciones, el concepto de una pila de combustible de alta temperatura basada en un electrolito sólido estable permaneció vigente hasta que científicos de Siemens Westinghouse desarrollaron un dispositivo que utilizaba óxidos de circonio y calcio. Este diseño ofreció ventajas operativas y económicas frente a otras configuraciones, permitiendo proponer mecanismos de operación aplicables al uso de distintos combustibles.

La electroquímica de las SOFC se basa en un electrolito sólido no poroso capaz de conducir iones O^{2-} . El ánodo está compuesto por óxidos de níquel o cobalto aleados con circonio, mientras que el cátodo está integrado por estroncio dopado con óxidos de manganeso. Debido a la complejidad de los materiales involucrados, la química de estas celdas es más elaborada que la de otros generadores electroquímicos, y sus configuraciones estructurales también son

distintas. Las SOFC operan a temperaturas que pueden alcanzar los 1000 °C, con eficiencias del 60% al 85%, y pueden emplearse en esquemas de cogeneración, alcanzando potencias de salida de hasta 100 kW.

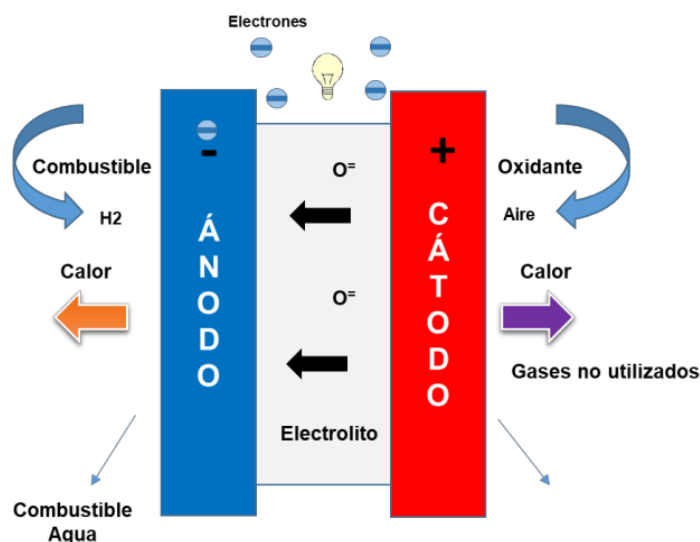


Figura A.2. Estructura de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC)

Entre todas las celdas de combustible de hidrógeno–oxígeno, las MCFC son las únicas que emplean un electrolito de sales fundidas. Para mantener dicho electrolito en estado líquido, estas celdas deben operar a temperaturas superiores a 500 °C, siendo 650 °C la temperatura estándar de operación. Por ello, una unidad de potencia basada en MCFC debe contar con un sistema de control térmico preciso, capaz de garantizar condiciones estables de funcionamiento y, en casos extremos, evitar que el electrolito se solidifique o se vaporice en exceso.

A diferencia de otros tipos de pilas de combustible, las MCFC requieren un suministro adicional de CO_2 al cátodo. Por esta razón, los generadores MCFC suelen incorporar un “dispositivo de transferencia de CO_2 ”, mediante el cual una fracción de los gases de salida del ánodo —tras su combustión— se redirige hacia la corriente de entrada del cátodo.

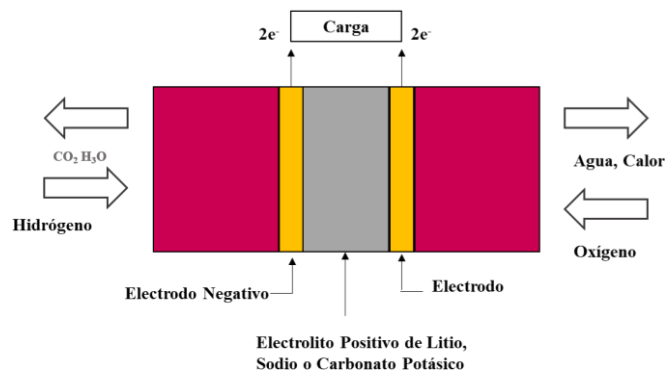


Figura A.3 Celda de combustible MCFC

Celdas de combustible de alcohol directo (DAFC)

Los desafíos asociados al almacenamiento y la distribución del hidrógeno como combustible han impulsado la búsqueda de alternativas que faciliten su uso, especialmente en aplicaciones vehiculares. Entre los distintos compuestos susceptibles de oxidarse en el ánodo, los alcoholes —principalmente metanol, etanol y ácido fórmico— han despertado un interés significativo debido a su disponibilidad, facilidad de manejo y densidad energética.

Dentro de las celdas de combustible tipo PEM se encuentran las que operan directamente con alcoholes (DAFC, Direct Alcohol Fuel Cell), cuyo principio se basa en la oxidación del alcohol en el ánodo. Este puede introducirse a la celda tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Aunque el electrolito puede consistir en una disolución ácida, la mayoría de los desarrollos actuales emplean la tecnología de membranas de electrolito polimérico sólido.

En la Figura A.4 se presenta la estructura de una monocelda de combustible DAFC [XX].

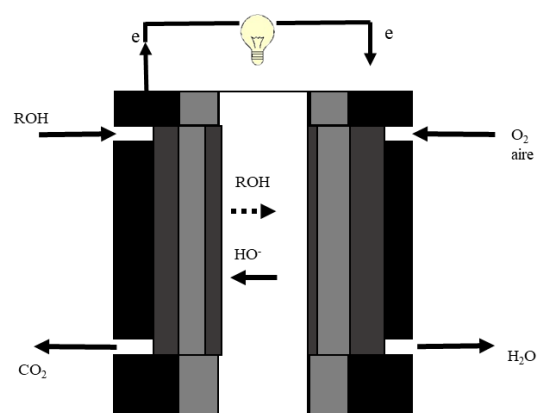


Figura A.4 se muestra la monocelda de combustible DAFC