

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Aleaciones de $Pt_{0.25}Co_{0.75}$ y $Ni_{0.25}Co_{0.75}$ Soportadas sobre Nanofibras de Carbono para la Reducción de Reducción de Oxígeno

C.A. Cortés-Escobedo^{1*}, R.G. González-Huerta², K. Suárez-Alcántara³, F. Sánchez de Jesús⁴, A.M. Bolarín-Miró⁴, B. Portales-Martínez¹

¹Instituto Politécnico Nacional, CIITEC, Cda. CECATI S/N Col. Sta. Catarina, Azcapotzalco, México, D. F. 02250.

²Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Electroquímica, UPALM, México, D. F., 07738, México

⁴Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, AACTyM, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, Mexico

*Tel: 57296000, ext. 68311, mail: ccortese@ipn.mx

ABSTRACT

Se presentan resultados de la evaluación electroquímica, caracterización química, morfológica y de estructura cristalina de aleaciones de $Pt_{0.25}Co_{0.75}$ y $Ni_{0.25}Co_{0.75}$ obtenidas por molienda de alta energía y soportadas en nanofibras de carbono funcionalizadas. Se utilizaron aleaciones de $Pt_{0.25}Co_{0.75}$ and $Ni_{0.25}Co_{0.75}$ después de 9 horas de molienda. Las nanofibras funcionalizadas se obtuvieron por el método de moldeo y se funcionalizaron en HNO_3 en microondas para obtener la mayor capacitancia electroquímica. Después de 9 horas de molienda en ambos casos la solución sólida total es acompañada por la apariencia de una nueva fase de monóxido de zirconio asociado con una reacción redox con el medio de molienda y para la aleación $Co_{0.75}Pt_{0.25}$ se observa una amorfización. Las mediciones de espectroscopia de absorción de rayos X mostraron cambios en la estructura atómica y electrónica del platino, se observó una reducción en la primera esfera de coordinación y la ocupación del orbital d respectivamente para ambos sistemas. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico mostraron alta área superficial, alta dispersión y tamaño de partícula de 50 nm para la aleación $Pt_{0.25}Co_{0.75}$. La voltametría cíclica se realizó en medio ácido, se discuten las curvas de polarización obtenidas con un electrodo de disco rotatorio y los gráficos de Tafel.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

1. Introducción

Diversos son los esfuerzos que se han realizado en el desarrollo de nuevos materiales para electrocatalisis en celdas de combustible de electrolito polimérico de baja temperatura (PEM) [1-2] que al mismo tiempo utilicen bajos contenidos de platino, reduciendo así los costos; pero reduciendo además las limitaciones cinéticas de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) por sobrepotencial catódico y el efecto de envenenamiento por CO. Para lograr lo anterior, se han utilizado metales de transición en algunos trabajos [3-16]. Se sabe que la actividad electrocatalítica de los electrodos es fuertemente influenciada por el tamaño de partícula, la naturaleza del soporte y el método de preparación [12]. Así, los electrodos preparados con materiales nanométricos han mostrado altos rendimientos en la RRO.

En la actualidad, la preparación de partículas de metales de transición con diámetros de algunos nanómetros y un área superficial relativamente grande es un reto para la mayoría de investigadores, quienes emplean diferentes métodos de síntesis para lograr obtener tales materiales electrocatalíticos nanométricos. Dentro de los métodos de síntesis, la molienda mecánica es una técnica que ha sobresalido [17-20]. Con esta técnica es posible obtener aleaciones, fases metaestables, soluciones sólidas, fases amorfas, estructuras nanocristalinas y compositos. Además, se puede usar para preparar materiales avanzados que presentan ciertas dificultades para ser producidos por la vía convencional de fusión. Este trabajo presenta la síntesis mecánica de aleaciones nanométricas de platino (Pt-Ni y Pt-Co), su caracterización física y la evaluación de su actividad catalítica en la RRO en medio ácido.

2. Sección Experimental

Se utilizaron polvos elementales de Pt (Sigma-Aldrich, >99.9%), Co (Sigma-Aldrich, >99.9%) y Ni (Sigma-Aldrich, >99.9%) como precursores. Los materiales de partida se mezclaron en la proporción adecuada para obtener diferentes aleaciones: $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ y $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, Co y Ni. Una cantidad total de 1 g de mezcla de polvos con 6 bolas de zirconia (ZrO_2) de 11 mm de diámetro se colocaron en un vial de zirconia. El proceso de aleado mecánico se llevó a cabo en temperatura ambiente y atmósfera de aire utilizando un molino de alta energía SPEX. La relación de bolas-polvo fue 25:1. Para prevenir el sobrecalentamiento excesivo de los viales, todos los experimentos se llevaron a cabo en ciclos de 60 min de molienda 15 minutos de descanso. El tiempo de molienda probado se varió de 0 a 9 horas para

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

evaluar el efecto de este parámetro en la distribución de tamaño de partícula y en la síntesis de la aleación metálica. Los patrones de difracción de rayos X de los polvos obtenidos se utilizaron para estudiar las transformaciones de fase en función de la aleación y el tiempo de molienda usando un Bruker D2 Phaser. Los parámetros de difracción fueron 2θ de 20° a 90° . Se utilizó radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$ Å) en todos los experimentos. La morfología, así como la composición de los polvos molidos se analizaron usando un microscopio FEI Quanta 3D FEG en alto vacío.

La evaluación electroquímica se llevó a cabo mediante una celda Pyrex con un electrodo de trabajo de carbón (área geométrica de 0.196cm^2), un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄, 0.5M H₂SO₄ ($E = 0.680$ V/ENH) y una malla de platino con más de 10cm^2 de área superficial como contraelectrodo. Los potenciales se reportan con respecto al electrodo normal de hidrógeno a menos que se especifique. Se utilizó un electrodo de disco rotatorio y un potenciostato/galvanostato 263A (EG&G PAR) con solución de 0.5M H₂SO₄ (Merck, P.A.) como electrolito en velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 and 2500 rpm a 5 mV seg^{-1} .

La activación electroquímica se llevó a cabo mediante 20 ciclos sucesivos a 50 mV seg^{-1} en una ventana de potencial de 0-1.2 V/ENH para evitar impurezas, oxígeno u óxidos adsorbidos.

Los electrocatalizadores soportados en nanofibras de carbono (10 wt % Pt/C) se prepararon como sigue: 5 mg de electrocatalizador, 24 mg de nanofibras y 200 μL de etanol se sonicaron por 20 min. Después, los polvos se secaron a 40°C y se colocaron en un recipiente de vidrio antes de su uso. Los electrodos de trabajo se prepararon de acuerdo con la metodología reportada [16]. La película delgada de electrocatalizador depositada sobre el electrodo de carbón vítreo se preparó adicionando 8 μL de una suspensión dispersa uniformemente que resultó de una mezcla de 60 μL de etanol y 6 μL de Nafion® (5 % en peso, Du Pont 1000EW) y 1 mg de electrocatalizador soportado en carbón vulcan (10 wt.%Pt/C).

3. Resultados y discusión

En la figura 1, se presentan los patrones de difracción del Ni y de la aleación Ni_{0.75}Pt_{0.25}. El patron de difracción de rayos X para los polvos de níquel muestra picos de reflexión que corresponden al níquel puro (ICDS #41508).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

La mezcla entre el Ni y el Pt molidos por 3h produce una solución sólida total, donde los átomos de Pt (de radio iónico de 1.83 Å) se introducen en la estructura del níquel radio atómico 1.62 Å). La presencia de estos átomos se detecta por el ligero desplazamiento de las reflexiones de níquel hacia la izquierda como consecuencia de la deformación inducida en la red por la sustitución del Pt en los sitios de Ni. Los picos de difracción se ensanchan con respecto a los de los precursores debido a la disminución del tamaño de partícula.

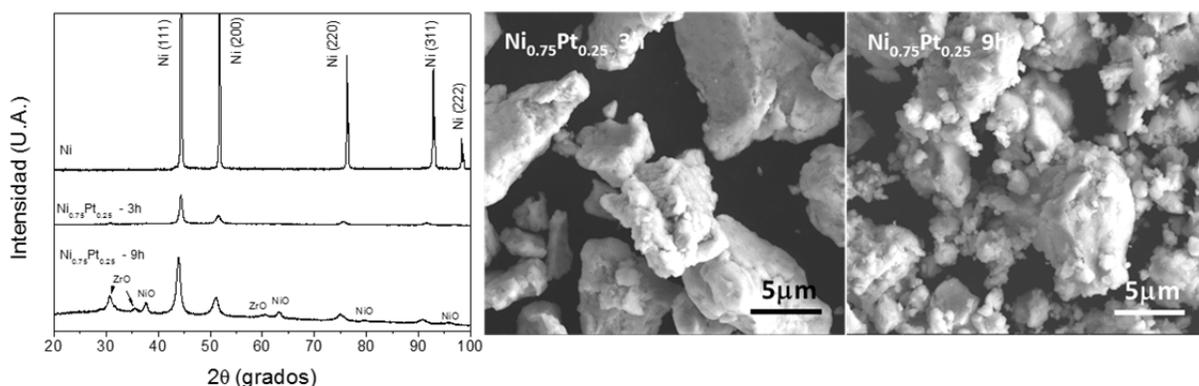


Figura 1. Resultados de caracterización del electrocatalizador de $Ni_{0.75}Pt_{0.25}$: Izq. Resultados de difracción de rayos X en diferentes tiempos de molienda. Der. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en diferentes tiempos de molienda.

Además, es de notarse la presencia de las fases de NiO (ICDS #61324) y ZrO (ICDS #72956) después de 3 horas de molienda y estos picos incrementan su intensidad después de 9 horas de molienda.

La presencia de estas fases se puede atribuir a las reacciones redox siguientes:



Debido a la reactividad del níquel y la alta energía del proceso.

En la Figura 1 a la derecha también se muestra la morfología del sistema $Ni_{0.75}Pt_{0.25}$ molido por 3 y 9 horas. Después de 3 horas se nota la formación de grandes aglomeración con tamaños de 7-12 μm , lo que disminuye el área superficial disponible para la catálisis. Luego, después de 9 horas de molienda se presentan partículas más pequeñas,

éstas se encuentran dispersas, lo que incrementa el área superficial disponible. Para ambos tiempos de molienda, se observa la presencia de nanopartículas alrededor de las partículas más grandes.

En la figura 2

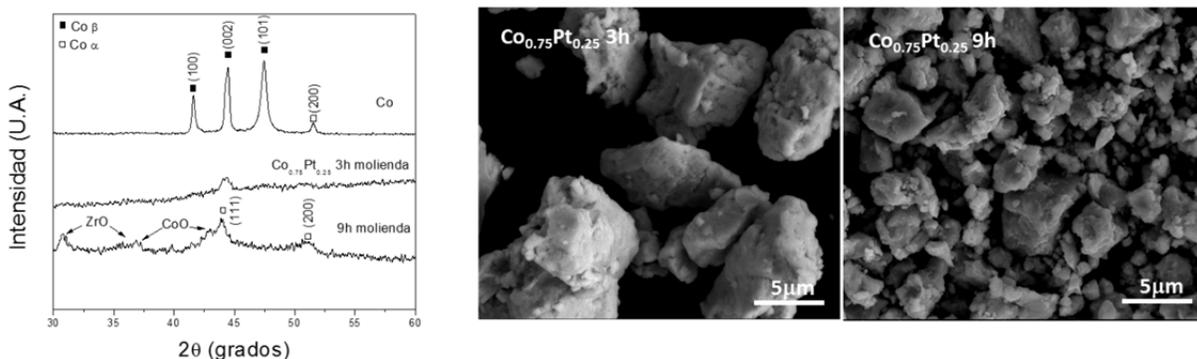


Figura 2. Resultados de caracterización del electrocatalizador de $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$: Izq. Resultados de difracción de rayos X en diferentes tiempos de molienda. Der. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2 se presenta del lado izquierdo el patrón de difracción del sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ molido en 3 y 9h. Como se puede observar, después de 3 horas de molienda los polvos de Co presentan una estructura hexagonal (Co- β , ICDS 05-0727, $P63/mmc$, hcp), que se deforma plásticamente en el plano (002). En la mezcla de Co y Pt (25 % wt.), solo se aprecia el pico de difracción alrededor de 51.7° de 2θ que corresponde al Co- α cúbico (PDF # 15-0806, $Fm-3m$, fcc). En ningún caso se detectan los picos del platino, por lo que se puede sugerir la introducción de éstos en la estructura cúbica del cobalto, obteniendo una solución sólida completa. En el sistema Co-Cr hay una transformación alotrópica reversible entre el cobalto Co (hcp) y el cobalto Co (fcc), dependiendo de los parámetros de molienda y la solución sólida formada [16].

Después de 9 horas de molienda, se observa también la formación de la solución sólida en el sistema cúbico, pero aquí se presentan también nuevos picos de reflexión. Estos picos corresponden a los óxidos ZrO (ICDS 72956) y CoO (ICDS 9865), generados a partir de las siguientes reacciones:



In Figure 2 a la derecha se presenta la morfología de las mezclas de $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ molidas por 3 y 9 h. Como en el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, después de 3 horas de molienda es remarcable la presencia de agregados y partículas grandes, rodeadas por partículas nanométricas con tamaños de aproximadamente 60 nm y su área superficial es notablemente mayor para muestras molidas por 9 horas. Una vez más, las partículas más grandes mostraron Buena porosidad, pero las partículas pequeñas obtenidas en 9h de molienda mostraron también buena porosidad.

En la Figura 3 se presentan los resultados de espectroscopía de absorción de rayos X de ambos sistemas. En esta figura se observa contraste entre los resultados obtenidos para el platino ETEK con respecto a las aleaciones obtenidas, aún cuando la relación es de 75:25. Se observa un cambio en la estructura, que corresponde a la reducción de la primera esfera de coordinación alrededor del Pt, pero también se observa un cambio en la estructura electrónica del Pt, que corresponde a la reducción de la ocupación de los orbitales d, lo que genera una reducción de la distancia del platino al metal.

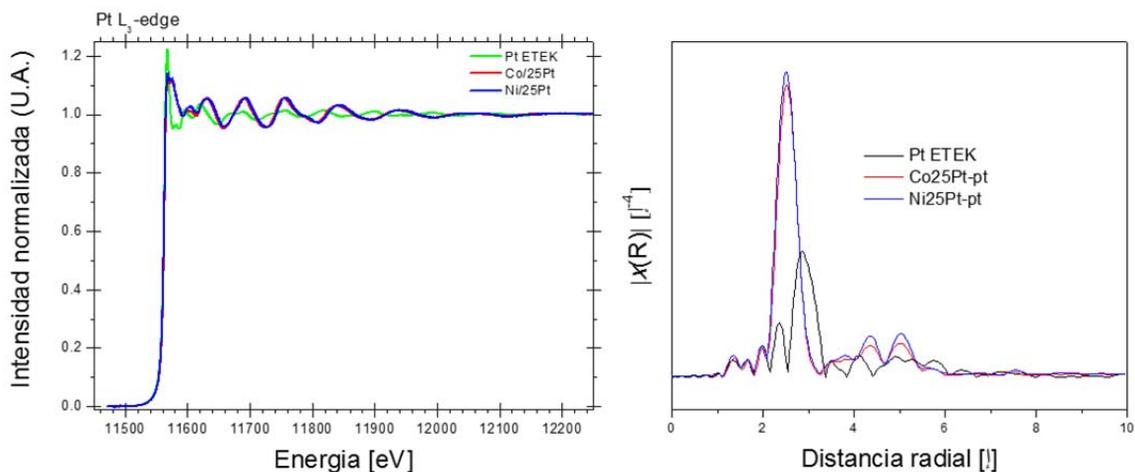


Figura 3. Resultados de caracterización por espectroscopia de absorción de rayos X de los electrocatalizadores obtenidos después de 9 horas de molienda.

La voltametría cíclica se ha convertido en una técnica útil para estudios electroquímicos iniciales de sistemas nuevos para obtener información acerca de la estabilidad en el medio de reacción. La Figura 4 muestra las curvas de voltametría cíclica de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h and $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h en 0.5 M H_2SO_4 a 50mV s^{-1} en el rango de 0.0 a 1.20 V a 25 °C. La curva de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h, Figura 4 (a), muestra características típicas de

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

nanopartículas de platino, es decir, adsorción y desorción de hidrógeno en la región entre 0.0 y 0.36 V, la oxidación del platino comienza en 0.80V y la reducción de la película de óxido de platino se centra en 0.75V. Por otra parte, el catalizador $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h muestra una diferencia en la magnitud de la corriente en todo el barrido de potencial. Este sistema presenta un área electroquímicamente activa muy baja, contrario a lo que se esperaba en la región del hidrógeno, así como una baja actividad en la reducción de oxígeno y una disminución en la capacitancia de doble capa; lo que puede deberse a los grandes aglomerados observados en la Figura 1. Este electrocatalizador muestra baja estabilidad en el medio de reacción.

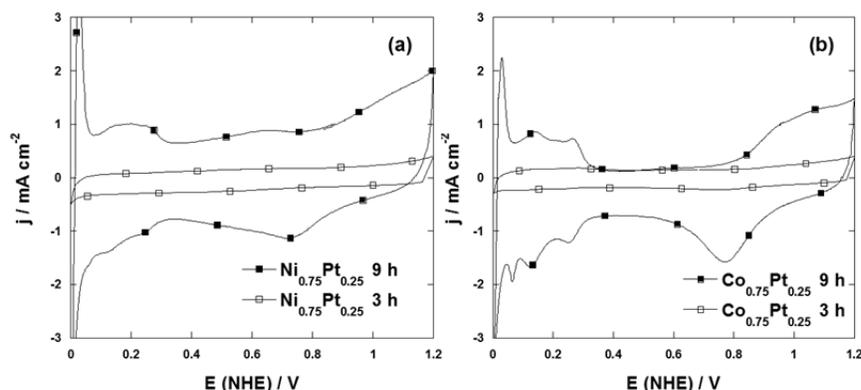


Figura 4. Voltamogramas de los electrocatalizadores obtenidos: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ y b) $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$. Datos obtenidos en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

La Figura 6 (b) muestra las curvas de voltametría cíclica para el sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h. Las características típicas del platino se observan mejor en este sistema que en el de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. La definición de los picos en la región del hidrógeno entre 0.0 y 0.35 V podrían estar relacionadas a esto, debido a la presencia de un segundo metal, Co, que también desplaza el potencial de reducción de 0.5 V a un valor más positivo de 0.8 V. En comparación con el sistema molido a 3h $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h, que muestra el mismo comportamiento que el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h, la actividad catalítica es baja probablemente debido a los grandes agregados y las partículas observadas en la Figura 2. El Sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ muestra alta estabilidad en el medio de reacción, ya que las curvas son casi iguales después del décimo ciclo, en parte debido a la alta área superficial y en parte debido a la incorporación del platino en la red cristalina del cobalto, permitiendo la dispersión de los átomos de platino, que generan microdeformaciones en la red

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

del cobalto. Pero también pueden atribuirse a la presencia del ZrO, como se ha reportado previamente [21-22] causando un efecto de *ancla* de los átomos de platino, que inhibe la aglomeración. El último efecto se encontró solamente en el sistema de base cobalto, donde se encontró esta fase metaestable.

Debido a la baja solubilidad del oxígeno en el medio ácido, la reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de las condiciones hidrodinámicas. El grupo de curvas de polarización característicos de la RRO de las mediciones de EDR en diferentes velocidades de rotación de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h se resumen en la Figura 5. Durante las reacciones electroquímicas, tanto la transferencia de carga como la de masa son dos procesos consecutivos que podrían definir la rapidez del paso determinante, dependiendo de su rapidez relativa. De las curvas de polarización se distinguen ambos procesos. La Figura 5 (a) muestra las curvas EDR del sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. Al principio del potencial de barrido en la dirección negativa del potenciar a circuito abierto, 0.95 V/ENH, a bajo sobrepotencial se observa un control por transferencia de carga en la región donde la densidad de corriente es independiente de la velocidad de rotación. La región de control cinético-difusión (0.9-0.7 V/ENH) es seguida por la aparición de una región de corriente limitante de difusión. Con un incremento en la rapidez de rotación, la corriente también se incrementa debido a una mejora de la difusión de oxígeno a través de la superficie de la película delgada.

La Figura 5 (b) muestra las curvas EDR del sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h.

El potencial a circuito abierto es mayor que para el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h, 1 V/ENH.

En la Figura 5 (b) la principal característica de la curva de polarización es el control por transferencia de carga, en las regiones de transferencia de masa. Se considera que el incremento en la corriente limitante está asociado con el incremento en la difusión de oxígeno a través de la superficie del electrodo. En este electrocatalizador la reducción de oxígeno es lo suficientemente más rápida que en altos sobrepotenciales. Se observa una meseta limitante para el electrodo de $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h [19]. Una explicación de la meseta de corriente podría ser la distribución de sitios electrocatalíticos sobre las superficies de los electrodos. Cuando la distribución de los sitios activos es menos uniforme y la reacción electrocatalítica es más lenta, la meseta de corriente es más inclinada [23].

La Figura 4 (c) muestra los gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h y 9h; y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h y 9h preparados por molienda mecánica. Las densidades de corriente cinéticas se normalizaron

al área geométrica del electrodo, también se muestra la densidad de corriente cinética del platino-ETEK con propósitos de comparación.

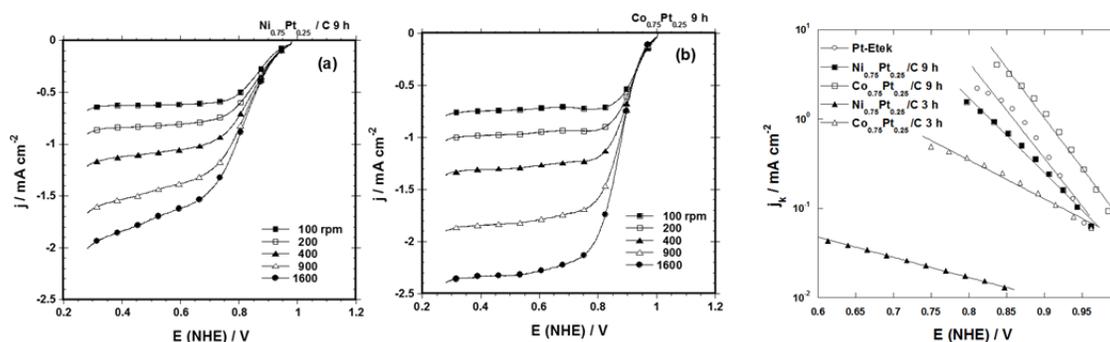


Figura 4. Voltamogramas de los electrocatalizadores obtenidos: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$; b) $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$. Datos obtenidos en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . c) Gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa deducidos del análisis de EDR del oxígeno saturado $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C .

La incorporación de Co a la estructura del Pt mejora su actividad para la RRO. La comparación de las densidades de corriente entre los electrocatalizadores $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ a 0.85 V , muestra que la mayor densidad de corriente se obtiene para el sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. Los parámetros cinéticos deducidos de los gráficos de Tafel se presentan en la Tabla 1. La pendiente de Tafel, b de aproximadamente -0.080 V dec^{-1} se dedujo para los electrocatalizadores $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h y P-Etek, como se esperaba para la transferencia del primer electrón como primer paso determinante [19]. Los valores de densidades de corriente de intercambio (j_0), son consistentes con aquellos reportados para catalizadores nanométricos que contienen platino [12].

Tabla 1. Parámetro cinético obtenido de la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Electrocatalizador	E_{ca} V/ENH	$-b$ V dec^{-1}	α	j_0 (mA cm^{-2})	$j / \text{mA cm}^{-2}$ at $V = 0.85\text{ V}$
$\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h	0.95	0.100	0.59	1.49×10^{-4}	0.6
$\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h	1.05	0.083	0.70	1.38×10^{-4}	3.335
$\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -3h	0.85	0.380	----	----	0.19
$\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -3h	0.90	0.208	----	----	0.01

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Pt-Etek	0.98	0.080	0.71	1.25x10 ⁻⁴	1.36
---------	------	-------	------	-----------------------	------

4. Conclusiones

Se obtuvieron aleaciones de Ni_{0.75}Pt_{0.25} y Co_{0.75}Pt_{0.25} después de 9 horas de molienda de alta energía. En las aleaciones obtenidas los átomos de platino se insertan en las estructuras de Ni y Co, modificando los parámetros de red y obteniendo estructuras menos estables para el sistema Ni_{0.75}Pt_{0.25}. Después de 3h de molienda, se obtienen soluciones sólidas para ambos sistemas de base Ni y Co. En ambos casos se nota la presencia del poco común monóxido de zirconio, como consecuencia de una reacción redox entre el medio de molienda y los sistemas molidos (polvos) que parece jugar un rol importante en la actividad electrocatalítica debido al efecto ancla. La actividad electrocatalítica del sistema Co₀Pt_{0.25}/C-9h para la RRO es mayor en comparación con el sistema Ni_{0.75}Pt_{0.25}/C-9h. Este efecto puede deberse al efecto bifuncional del Co, junto con la gran área superficial disponible y la presencia del monóxido de zirconio. El Sistema Ni_{0.75}Pt_{0.25}/C-9h mostró una baja estabilidad en el medio de reacción ya que en la RRO en las mediciones de EDR, el potencial a circuito abierto entre cada corrida fue disminuyendo. Las pendientes de Tafel mayores que -200 mV dec⁻¹ no se relacionan con ningún mecanismo o paso determinante en la reacción. La alta pendiente de Tafel se relaciona con una resistencia externa que está relacionada con el tamaño de partícula grande, los sitios activos pobremente distribuidos o la presencia de contaminantes, de modo que es necesario mejorar el método de síntesis, en particular para esta aleación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Nanociencia, micro y nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional, en particular al Dr. José Alberto Andraca Adame y el Dr. Hugo Martínez Gutiérrez por la caracterización morfológica y estructural, respectivamente. También se agradece a SIP-IPN, CONACYT y Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación por el apoyo económico con los proyectos SIP MULTI-1540338, CB-157925, CB-130413 y ICYTDF/127/2012).

6. Referencias

- [1]. F. Barbir, "PEM Fuel cells, Theory and Practice", Ed. Elsevier Academic Press, (2005).
- [2]. J.K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 17886.
- [3]. S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, J. of Power Sources, 191 (2009) 344.
- [4]. J. Zhao, K. Jarvis, P. Ferreira, A. Manthiram, J. of Power Sources, 196 (2011) 4515.
- [5]. J. Zhao, A. Manthiram, App. Cat. B: Enviro., 101 (2011) 660.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6]. F. Su, C-K Poh, J. Zeng, Z. Zhong, Z. Liu, J. Lin, J. of Power Sources, 205 (2012) 136.
- [7]. S. Koh, M.F. Toney, P. Strasser, Electrochem. Acta, 52 (2007) 2765.
- [8]. V. Di Noto, E. Negro, Electrochem. Acta, 55 (2010) 7564.
- [9]. K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser, J. of Power Sources, 186 (2009) 261.
- [10]. M.H. Lee, J.S. Do, J. of Power Sources, 188 (2009) 353.
- [11]. K. Jayasayee, J.A.R. Van Veen, T.G. Manivasagam, S. Celebi, E.J.M. Hensen, F.A. Bruijn, Appl. Cat. B: Environ., 111 (2012) 515.
- [12]. F. Godínez-Salomón, M. Hallen-López, O. Solorza-Feria, Int. Journal of Hyd. Energy, 37 (2012) 14902.
- [13]. M.A. García-Contreras, S. M. Fernández-Valverde, J.R. Vargas-García, M.A. Cortés-Jácome, J.A. Toledo-Antonio, C. Ángeles-Chavez, Int. Journal of Hyd. Energy, 33 (2008) 6672.
- [14]. E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. González, Appl. Cat. B: Environ., 63 (2006) 137.
- [15]. E. Antolini, J.R.C. Salgado, M.J. Giz, E.R. González, Int. Journal of Hyd. Energy, 30 (2005) 1213.
- [16]. J.A. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, G. Torres-Villaseñor, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, J. of Alloys and Comp., 529 (2012) 58.
- [17]. A. Ezeta, E.M. Arce, O. Solorza, R.G. Gonzalez Huerta, H. Dorantes, J. of Alloys and Comp., 483 (2009) 429.
- [18]. V. Collins-Martínez, R.G. González-Huerta, A. López-Ortiz, D. Delgado-Vigil, O. Solorza-Feria, J. New Mat Electrochem System, 12 (2009) 63.
- [19]. R.G. Gonzalez-Huerta, A. Rodriguez Pierna and O. Solorza-Feria., J. New Mat Electrochem. Systems, 11 (2008) 63.
- [20]. P. Sotelo-Mazón, R.G. González-Huerta, J.G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria, Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 523.
- [21]. G. Liu, H. Zhang, H. Zhong, J. Hu, D. Xu, Z. Shao, Electrochim. Acta 51 (2006) 5710.
- [22]. Q. He, S. Mukerjee, R. Zeis, S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, App. Cat. A. 381 (2010) 54.
- [23]. N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, H. Kim, B.N. Popov, T. Black, D. A. Chen, J. of Power Sources, 157 (2006) 56.



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

