

Catalizadores anódicos de PtMo para DEFC

Harvey Daniel Herrera Méndez¹, *L. C. Ordóñez¹, M. A. Smit¹, P. Roquero²

¹ Unidad de Energía Renovable, Centro de Investigación Científica de Yucatán., C 43 No 130 col. Chuburná de Hidalgo, Mérida, Yucatán, CP 97200.

²Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, CU-UNAM, México D.F. 04510

*Tel (999) 942 8330, ext 333, e-mail: lcol@cicy.mx

Las celdas de combustible de etanol directo (DEFC) transforman la energía química del etanol en electricidad, mediante una reacción de electro oxidación catalizada generalmente por platino. El mecanismo de reacción es complejo, con la transferencia de 12 electrones en una serie de reacciones paralelas y sucesivas, con intermediarios que se adsorben fuertemente en la superficie y reducen la cantidad de sitios activos disponibles. La adición de metales promotores facilita la oxidación de los intermediarios. Algunos óxidos y bronce de molibdeno presentan actividad promotora debido al efecto de difusión superficial (spillover) y al efecto bifuncional.

En el presente trabajo se evalúan electro catalizadores de PtMo soportados en carbón con contenidos de fase activa de 20% en peso y 80% de soporte de carbón. Se estudiaron tres relaciones atómicas en la fase activa, Pt-Mo: 1 a 1, 7 a 3 y 3 a 1. Las muestras se prepararon reduciendo las sales precursoras de los metales con ácido fórmico. Los materiales se caracterizaron electroquímicamente por las técnicas de voltamperometría cíclica, muestreo de corriente, adsorción-oxidación de CO e impedancia electroquímica. La caracterización física se hizo por SEM, EDX y DRX.

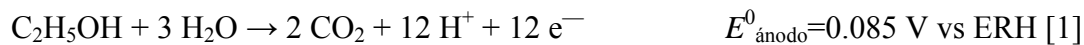
Las pruebas de EDX muestran que la proporción atómica entre Pt y Mo es similar a la propuesta. El análisis DRX sirve de base para calcular un tamaño promedio de partícula de 2 nm. Las pruebas electroquímicas revelan que la muestra Pt-Mo 7:3 mejora la actividad catalítica del ánodo de la celda, aumentando la densidad de corriente con una menor carga de platino.

Presentación oral.

1.- Introducción:

Las Celdas de Combustible de Etanol Directo (DEFC, figura 1) utilizan etanol, un alcohol que se puede obtener fácilmente a través de la fermentación y destilación de materia orgánica rica en azúcar o almidón y que puede ser sustentable si se obtiene a partir de biomasa residual. Presenta una densidad energética similar a la de la gasolina y su electro oxidación produce 12 electrones por mol.

La parte fundamental de la DEFC es el MEA (Membrane Electrode Assembly, ensamble membrana electrodo), el cual está formado por la membrana polimérica con los dos electrodos (ánodo y cátodo) en cada uno de sus lados. En el ánodo ocurre la oxidación electroquímica del etanol de acuerdo a la siguiente reacción:



Los protones migran a través de la membrana de polímero electrolito hacia el cátodo, donde ocurre la reducción del oxígeno para formar agua de acuerdo a la siguiente reacción:



Los electrones fluyen a través de un circuito externo desde el ánodo hacia el cátodo, produciendo energía eléctrica. De esta forma la reacción total de la celda queda:

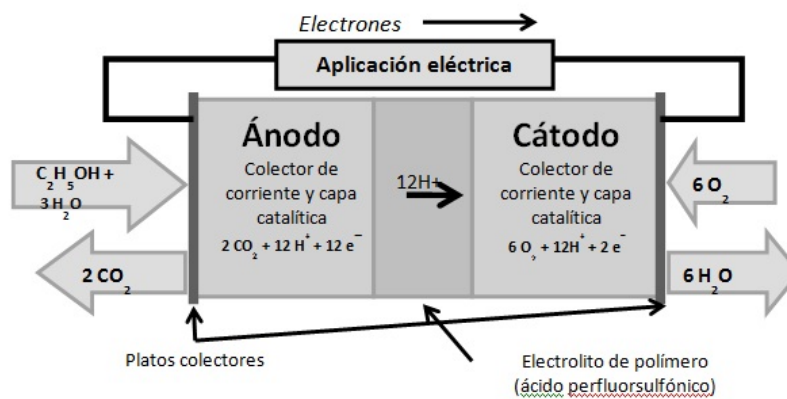


Figura 1 Diagrama del funcionamiento de la celda DEFC y las reacciones anódica y catódica.

Sin embargo, la actividad de la reacción es baja y la ruptura del enlace C-C es complicada a bajas temperaturas con los electro catalizadores basados en platino. La reacción tiene pasos paralelos y

sucesivos que producen intermediarios difíciles de oxidar y que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, envenenándolo [1]. En general, diferentes autores coinciden que la reacción inicia con la deshidrogenación del carbón que contiene el grupo alcohol (R-OH), liberando un electrón. El ión se puede desorber como acetaldehído liberando otro electrón cuando un sitio de platino adyacente adsorbe el último hidrógeno del carbono del grupo funcional, obligando a la molécula a reordenarse. A potenciales mayores de 0.8 V vs ERH se produce principalmente ácido acético debido a la presencia de especies de oxígeno adsorbidas en platino (OH_{ads}, OOH_{ads}) que pueden reaccionar con el ion acetal adsorbido. Si existen sitios de platino con grupos OH_{ads} adyacentes al sitio con el CH₃-CHO_{ads} se puede lograr la ruptura del enlace C-C, produciendo CO, CH₄ o CO₂ [2] [1] [3] [4] (ver fig. 2).

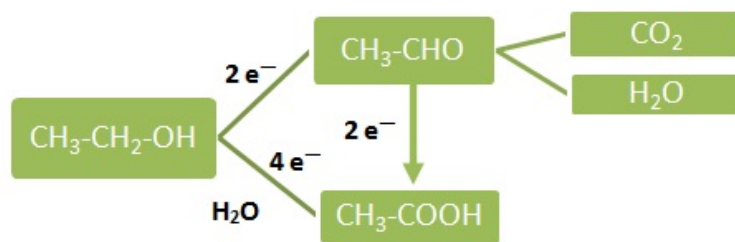


Figura 2.- Mecanismo de reacción de la electro oxidación de etanol en medio ácido

Otro de los factores que disminuyen la eficiencia de la DEFC es el alto sobrepotencial de inicio de la reacción (alrededor de 0.4-0.5 V vs ERH). En teoría, el potencial termodinámico de inicio de reacción es 0.085 V vs ERH, sin embargo la energía de activación necesaria para comenzar la reacción hace que éste se eleve [2].

Los esfuerzos por mejorar la cinética de la reacción y lograr una oxidación completa hacia CO₂ se han enfocado en la incorporación en la fase activa del catalizador metales como Sn y Ru que promueven la actividad del catalizador ya sea por la activación del agua a menores potenciales o por medio de la modificación de la estructura electrónica del Pt [5].

El molibdeno presenta características físicas que lo hacen un catalizador ampliamente usado para diferentes procesos químicos, especialmente en refinación del petróleo [6]. En aleaciones con platino se ha probado que el molibdeno puede mejorar la tolerancia al envenenamiento por CO en celdas PEM de hidrógeno obtenido por reformación [7]. Cuando el hidrógeno se intercala entre

las capas de la estructura ortorrómbica del MoO_3 se forman compuestos llamados bronce (H_xMoO_3), en los que el índice estequiométrico x del hidrógeno se encuentra entre 0 y 2. Los bronce de molibdeno pueden presentar 5 diferentes fases sólidas, que varían de acuerdo al contenido de hidrógeno presente [8]. En la superficie de estos compuestos se pueden presentar especies oxigenadas OH^- , H^+ u OH_2 [6].

Dos Anjos *et al* [9] prepararon catalizadores metálicos platino-molibdeno mediante un horno de arco eléctrico en atmósfera de argón. Estudiaron el comportamiento de las proporciones 50%Pt-50%Mo y 80%Pt-20%Mo. Los estudios de electro oxidación de etanol mediante técnicas electroquímicas en estos materiales revelaron una mejor actividad catalítica de ambos materiales comparándolos con platino solo. La proporción 80%-20% mostró mejor desempeño a largo plazo, ya que el material 50%-50% perdió molibdeno superficial debido a la formación de óxidos solubles.

En otros trabajos se han reportado diferentes proporciones molares entre Pt y Mo para tolerancia de celdas PEM de hidrógeno al CO o para celdas DMFC. Levedeva y Jenssen [10] propusieron un catalizador PtMo/C con una relación molar de 60:40 y una carga metálica del 20% en peso, sintetizado mediante reducción química de las sales precursoras con una solución de ácido fórmico. Obtuvieron una proporción molar cercana a la propuesta pero de baja estabilidad.

Ordóñez *et al* [11] sintetizaron catalizadores PtMo/C mediante el método de reducción de carbonilos del platino y hexacarbonilos de molibdeno en una dispersión de carbón Vulcan XC72 en o-xileno, con el cual se obtuvieron tamaños promedio de partícula de 2 y 3 nm. El catalizador sintetizado (80% en peso de carbón, 20% en peso de metales) se probó en la electro oxidación de metanol en medio ácido. Las proporciones molares probadas fueron PtMo 4:1, 1:1 y 1:4. De estas la que presentó un mejor desempeño fue la proporción 4:1, reduciendo el potencial de inicio.

2.- Materiales y métodos

2.1. Preparación de los materiales por el método de reducción con ácido fórmico

Los catalizadores de PtMo/C fueron preparados con una carga metálica del 20 % en peso con las siguientes relaciones atómicas Pt:Mo: 1:0, 1:1, 3:1, 7:3 y 0:1. La síntesis de los materiales se realizó por medio de la reducción de las sales precursoras, ácido percloroplatínico (H_2PtCl_6) y/o heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), con soluciones 0.1 M de ácido fórmico. Como soporte se utilizó carbón vulcan XC72R. Se utilizó agua tipo I (18 M Ω /cm) como disolvente. Los reactivos fueron de la marca Sigma y se utilizaron como fueron recibidos.

Se pesaron los materiales de acuerdo a las cantidades necesarias de sales precursoras y carbón vulcan XC72R para obtener 1 gramo de cada catalizador (ver tabla 1).

Tabla 1.- Relación de materiales preparados

Nombre	Relación atómica	Peso (mg)			
		Pt	Mo	C	Total
Pt	1:0	200	0	800	1 000
PtMo 1:1	1:1	134.06	65.94	800	1 000
PtMo 7:3	7:3	171.83	28.17	800	1 000
PtMo 3:1	3:1	165.19	34.81	800	1 000
Mo	0:1	0	200	800	1 000

Con la finalidad de obtener una buena impregnación del ácido fórmico en los poros del soporte, se mezclaron 800 mg de carbón vulcan con 100 mL de la solución de ácido fórmico 0.1 M en un matraz de tres bocas de 250 mL. Después, agitando vigorosamente, se calentó por 1 hora a 80°C. Posteriormente se agregaron gota a gota las cantidades adecuadas de las sales precursoras disueltas en 10 mL de agua. Después de dos horas de reducción se destiló el exceso de agua para recuperar el sedimento. Éste se lavó con agua desionizada para eliminar iones de cloro y amoníaco presentes. El sedimento se filtró y secó en estufa por 12 horas. El polvo obtenido se molió finamente.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. Preparación de los electrodos

Se preparó una tinta de catalizador mezclando 10 µL de isopropanol y 5 µL de solución de Nafión al 10% en peso (Sigma Aldrich) por cada miligramo de catalizador. Posteriormente se homogeneizó la mezcla en un baño ultrasónico por 20 minutos. Se depositaron 5 µL de esta tinta sobre un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro. Estos electrodos se utilizaron para las pruebas electroquímicas de los diferentes catalizadores preparados.

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó el disco de carbón vítreo de 0.785 cm² de área geométrica, sobre la cual se depositó la tinta de catalizador. El electrodo auxiliar fue una barra de grafito de alta densidad y como referencia se empleó un electrodo de Mercurio/Sulfato mercurioso (0.613 vs. ERH,

Radiometer Analytical). El electrolito soporte fue una solución de ácido sulfúrico (Sigma Aldrich) de 0.5 molar. Para las pruebas de oxidación de combustible se utilizó un medio de trabajo que consistió de una solución 1.0 M de etanol y 0.5 M de ácido sulfúrico.

Antes de cada prueba electroquímica se activó el electrodo de trabajo mediante 100 ciclos de potencial de 0 a 1.5 V (ERH) usando el electrolito soporte.

2.2.2. Condiciones de prueba

Para las *voltamperometrías cíclicas (VC)* se usó una ventana electroquímica de 0 a 1.6 V vs ERH en el medio de trabajo a tres diferentes velocidades de barrido: 10, 50 y 100 mV/s.

La *voltamperometría de estado estacionario* se llevó a cabo realizando una serie de cronoamperometrías a intervalos de potencial de 8 mV, desde 0 a 1.5 V vs ERH. El valor de la corriente se tomó a los 6 segundos de iniciada la prueba.

El área catalíticamente activa se determinó usando la técnica de *adsorción-oxidación de CO* sobre la superficie del catalizador (*CO stripping*). Se adsorbió CO sobre el electrodo de trabajo fijando un potencial de 0.1 V vs ERH por una hora en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturado con CO. Posteriormente se cambió el medio saturado por una solución limpia, en las que se efectuaron dos ciclos de VC en una ventana de potencial 0 a 1.5 V vs ERH a una velocidad de barrido de 10 mV/s. El área entre ambas VC corresponde a la carga transferida en la oxidación de CO. Se calculó el área activa sabiendo que la carga equivalente de una monocapa de CO linealmente adsorbido es de 420 mC/cm^2 .

La técnica de *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)* se utilizó para calcular la corriente de intercambio a diferentes potenciales, con la finalidad de establecer un parámetro de comparación entre las actividades de los diferentes catalizadores. Se efectuaron 10 pruebas sobre cada material, cada una a intervalos de 0.1 V en una ventana de potencial de 0.4 a 1.4 V vs ERH. La perturbación tuvo una amplitud eficaz de 5 mV y 50 frecuencias de 10 KHz a 0.1 Hz tomadas a intervalos logarítmicos.

2.2. Caracterización física

La morfología de los materiales se estudió mediante *Difracción de Rayos X (DRX)*. Las prueba se realizaron con un difractómetro Siemens 5000, utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ de 0.15406 nm, con un barrido de 0.02° cada 3 segundos. Se obtuvieron los parámetros de la red cristalina, las estructuras cristalinas presentes en el catalizador y el tamaño promedio del cristalito de platino mediante la ecuación de Debye-Sherrer.

La composición elemental de los materiales se estudió mediante *Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)* y análisis elemental por *Rayos-X Electro Dispersados (EDX)*, con un microscopio electrónico Jeol JSM-6360 LV a 20 KeV, con módulo EDX de Oxford Instruments. Se efectuó un análisis elemental de los catalizadores previamente calcinados a 400°C por 6 horas para oxidar el carbón, con el fin de determinar si la proporción molar de cada material corresponde a la propuesta.

3. Resultados y discusión

3.1. Pruebas físicas

3.1.1. Difracción de Rayos X

El análisis de DRX muestra que el platino se encuentra presente en forma metálica con una estructura fcc en todos los materiales. El molibdeno se presenta en forma de óxidos. La intensidad de los picos de platino disminuye con la proporción nominal de cada material. En la figura 3 se muestra los difractogramas de los materiales de la serie.

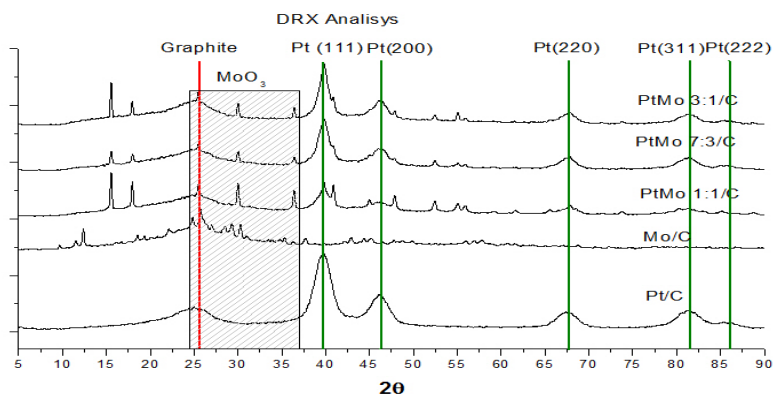


Figura 3.- Análisis DRX

3.1.2. SEM y EDX

La microscopía electrónica de barrido y el análisis EDX fueron utilizados para determinar la proporción de cada material, la cual fue cercana a lo esperado (ver tabla 1).

Tabla 2.- Resumen de proporciones metal-metal del análisis EDX

Material	Relación molar	% de metales	Proporción EDX
Pt ₁ Mo ₀	1:0	100:0	0.9 : 0
Pt ₃ Mo ₁	3:1	75:25	2.9 : 1.1
Pt ₇ Mo ₃	7:3	70:30	6.5 : 3.5
Pt ₁ Mo ₁	1:1	50:50	0.8 : 1.2

3.2. Pruebas electroquímicas

3.2.1. Voltamperometría cíclica

El voltamperograma de Pt/C muestra el patrón característico de la oxidación de Pt en medio ácido. En un rango de potencial desde 0 V a 0.18 se observan tres picos que corresponden a la desorción de protones adsorbidos en las distintos planos de la superficie el platino; a partir de 0.55 V se observa la formación de hidróxidos de Pt que posteriormente se convierten en óxidos de Pt (Pt^{2+}), en el barrido de regreso el Pt se reduce de Pt^{2+} a Pt^0 a partir de los 0.9 con un máximo en 0.7 V. A potenciales menores de 0.3 V se observa la adsorción fuerte y media de especies H^+ sobre el platino y la evolución de hidrógeno [12]. La figura 4a muestra el voltamperograma con las diferentes regiones.

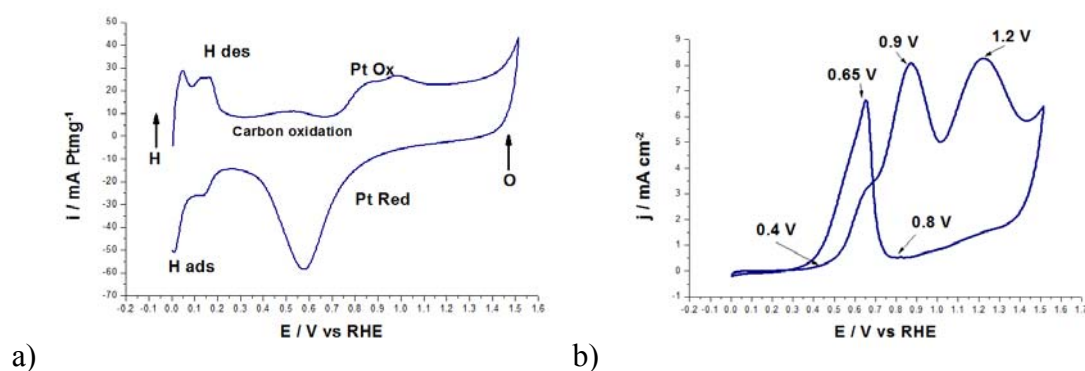


Figura 4.- a) VC de Pt/C en H_2SO_4 0.5 M, de 0 a 1.5 V vs ERH a una velocidad de barrido de 100 mV/S b) VC de Pt/C en medio de trabajo a 10 mV/s.

El voltamperograma de electro oxidación de etanol en medio ácido presenta tres picos característicos, correspondientes a tres diferentes reacciones de oxidación. El primero en el

barrido hacia potenciales positivos, corresponde a la formación de acetaldehído empezando en 0.4 V vs ERH, con un máximo en 0.9 (pico A). El segundo pico (B) comienza en 1 V con un máximo en 1.2 que termina en la evolución de oxígeno a partir de 1.3 V. En el barrido de regreso se observa un pico que comienza en 0.8 V con un máximo en 0.65 V (pico C). Este pico es causado por especies adsorbidas que son oxidadas al comenzar la reducción del platino 2^+ a Pt^0 (Figura 4b).

La figura 5 muestra las VC de la serie PtMo/C en el medio de trabajo a 10 mV/s. Para fines de comparación se ha normalizado la corriente de cada VC a la cantidad estimada de Pt presente en cada material. El material Mo/C no mostró actividad catalítica. La tabla 3 resume los datos.

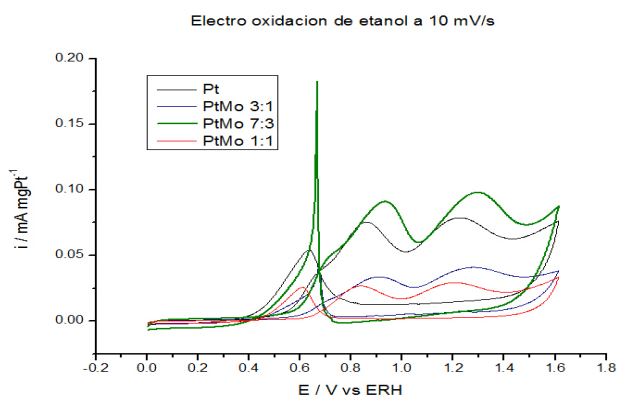


Figura 5.- VC de la serie PtMo/C en el medio CH_3CH_2OH 1M + H_2SO_4 0.5 M a 10 mV/s.

Tabla 3.- Resumen de datos obtenidos de las VC

REL	Pico A			Pico B			Pico C		
	i max (mA/ g Pt)	V _{ini} (V)	Carga (C/mg pt)	i max (mA/ g Pt)	V _{ini} (V)	Carga (C/mg Pt)	i max (mA/g Pt)	V _{ini} (V)	Carga (C/mg Pt)
1:0	0.1109	0.500	0.073	0.1159	0.990	0.085	0.080	0.887	0.043
3:1	33.66	0.472	1.07	40.89	1.047	1.531	40.14	0.7636	0.363
7:3	92.99	0.462	1.38	97.73	1.062	1.871	182.8	0.7435	0.52
1:1	26.52	0.495	0.695	29.28	0.997	1.026	25.7	0.7586	0.408

*El material Mo/C no mostró actividad catalítica para oxidar el etanol.

Se puede observar que el material PtMo 7:3 tiene una mayor corriente que los demás en los tres picos. La carga transferida también es mayor y el potencial de inicio de cada uno de los picos es menor que en los demás materiales. Comparando los resultados con los publicados por Dos Anjos [9], Levedeva [10] y Ordóñez [11] podemos ver que la relación 7:3 (70%:30%), cercana a las propuestas como más eficientes (80%:20%, 60:40 y 4:1 respectivamente) tiene un mejor desempeño que la relación 3:1 (75%:25%), más cercana a los valores propuestos como más eficiente.

3.2.2. Adsorción-Oxidación de CO

El análisis de la diferencia de áreas en los diferentes materiales sirvió de base para el cálculo de las áreas catalíticas. En la figura 6 se muestran los dos voltemperogramas de cada material y el resumen de área catalítica se encuentra en la tabla 4.

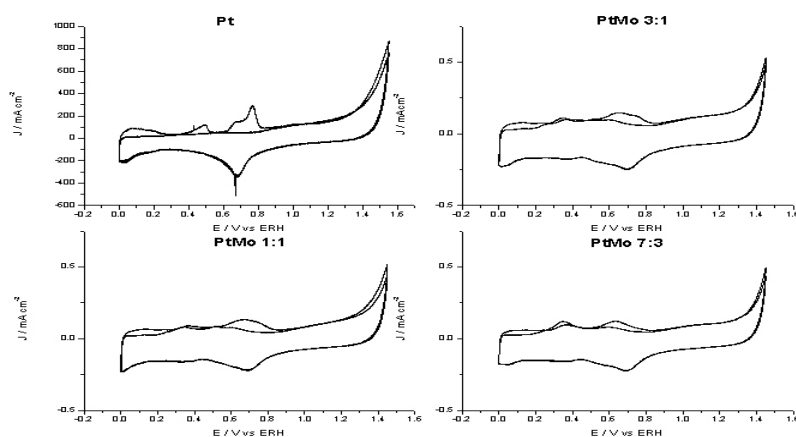


Figura 6.- VC para el cálculo de área catalítica activa. En sentido horario desde la esquina superior izquierda Pt, PtMo 3:1, PtMo 7:3 y PtMo 1:1

Tabla 4.- Área catalítica de cada material

Material	Relación molar	% de cada metal	Área activa
Pt_1Mo_0	1:0	100:0	2.83
Pt_3Mo_1	3:1	75:25	1.27
Pt_7Mo_3	7:3	70:30	0.87

3.2.3. Voltamperometría de estado estacionario

Con los resultados de la voltamperometría de estado estacionario se intenta resaltar los procesos faradáicos y disminuir el efecto de las corrientes de carga de doble capa capacitiva ni procesos de transferencia de masa. En la figura 7 se muestra el comportamiento de los diferentes materiales. Nuevamente el catalizador PtMo 7:3 tiene un desempeño sobresaliente en la corriente registrada y un menor inicio de reacción.

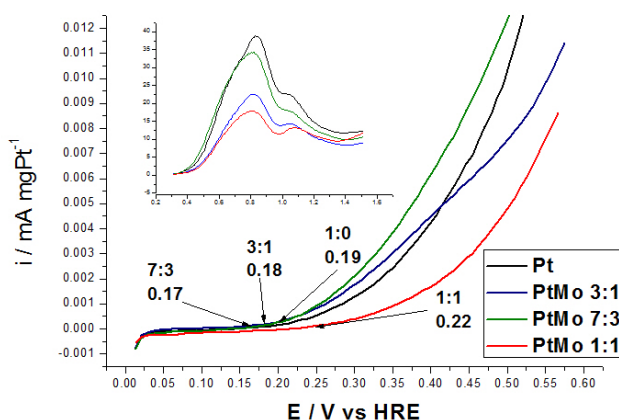


Figura 7.- Inicio de reacción de cada material según la voltamperometría de estado estacionario. El inserto muestra la ventana de potencial completa, de 0.4 a 1.4 V vs ERH.

3.2.4. EIS

La impedancia electroquímica de los materiales mostró la actividad de cada uno para la oxidación de etanol. Los resultados sirvieron también para calcular las corrientes de intercambio (i_0). El material 7:3 (Pt7Mo3/C) tuvo una corriente muy similar a la Pt/C, mostrando que aún con el 70% del platino se tiene una actividad similar gracias a la acción promotora del molibdeno. Los materiales 1:1 y 3:1 presentaron actividades similares a un potencial de 0.4 V. En la figura 9a se muestra el análisis EIS de los 4 materiales estudiados y en la tabla 4 se resumen los parámetros eléctricos del circuito equivalente. La figura 9b es una comparación de las i_0 en la ventana de potencial estudiada.

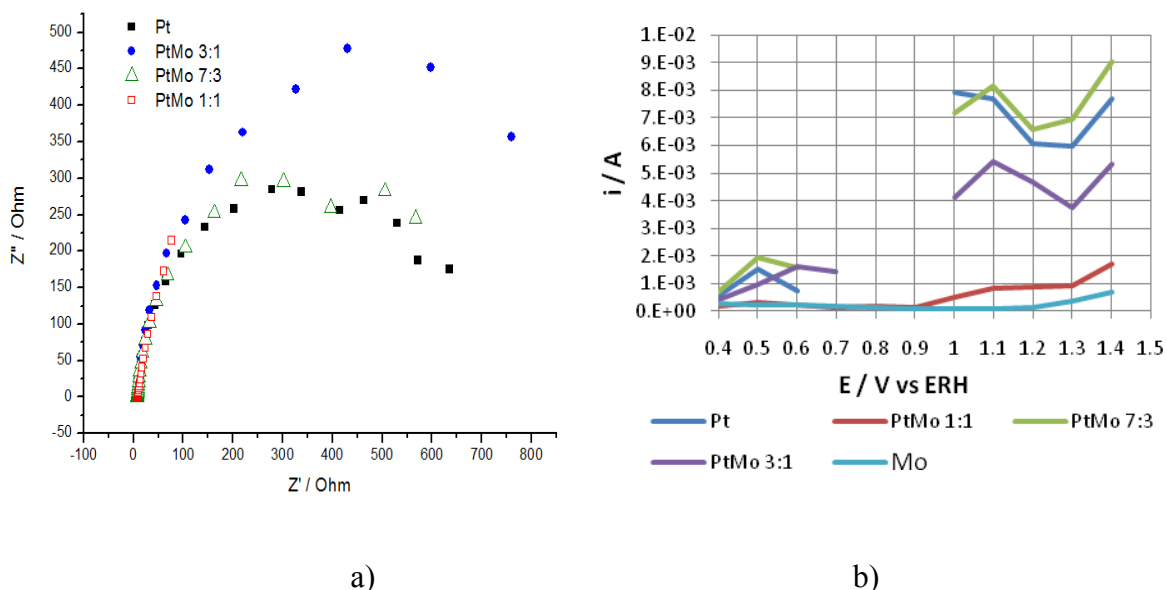


Figura 9.- a)Trazos EIS de la serie PtMo/C a 0.4 V vs ERH en el medio de trabajo. La perturbación fue senoidal de 5 mV eficaces, $10\text{ KHz} > f > 0.1\text{ Hz}$, pasos logarítmicos. b) i_0 de serie PtMo/C. Los espacios en blanco corresponden al potencial de oxidación del Pt.

Tabla 5.- Tabla de las corrientes de intercambio (i_0)

Mat \ E	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1	1.1	1.2	1.3	1.4
Pt	5.67E-04	1.52E-03	7.57E-04	X	X	X	7.91E-03	7.67E-03	6.08E-03	5.98E-03	7.67E-03
PtMo 1:1	2.00E-04	3.21E-04	2.47E-04	1.45E-04	1.68E-04	1.23E-04	5.10E-04	8.35E-04	8.85E-04	9.46E-04	1.73E-03
PtMo 7:3	7.12E-04	1.93E-03	1.58E-03	X	X	X	7.18E-03	8.15E-03	6.58E-03	6.95E-03	9.05E-03
PtMo 3:1	4.14E-04	9.91E-04	1.63E-03	1.42E-03	X	X	4.11E-03	5.42E-03	4.69E-03	3.75E-03	5.33E-03
Mo	2.55E-04	2.20E-04	2.26E-04	1.84E-04	1.57E-04	9.51E-05	7.58E-05	7.36E-05	1.46E-04	3.57E-04	7.02E-04

3. Conclusiones

El método de síntesis empleado proporcionó un tamaño de partícula adecuado (entre 2 y 4 nm). Las pruebas de difracción de rayos X mostraron la presencia de platino metálico con una estructura cristalina tipo fcc tanto en los materiales PtMo/C como en Pt/C. El molibdeno se encontró en forma de óxidos. El análisis EDX mostró que tanto el platino como el molibdeno se encuentran presentes en una relación molar cercana a la propuesta. Las pruebas electroquímicas apuntan a una mejor actividad del material PtMo/C 7:3 con respecto a los demás, incluso mejorando la del Pt/C. Esto se puede deber a la presencia del Mo en una proporción que mejora

la actividad catalítica del platino, como lo muestran los resultados de EIS. Aún cuando el área activa del material PtMo/C 7:3 es menor a la de los materiales Pt/C y PtMo/C 3:1 (como era esperado) se puede ver que se desempeña a un nivel cercano al material Pt/C con solo el 70% de la carga de éste.

Agradecimientos:

Expresamos nuestro agradecimiento a Tanit Toledano y Santiago Duarte por las mediciones de SEM, a Gustavo Martínez y Jorge Domínguez por el apoyo otorgado en el laboratorio. A la Beca conacyt XXXXX. Al Proyecto Conacyt No 58332 Ciencia Básica Joven Investigador. A las facilidades prestadas por la UNICAT-Fac. Química, UNAM y al Técnico del lab. de Física de superficies del CINVESTAV-Mérida, Daniel Aguilar por las mediciones de DRX.

Referencias

1. F. Vigier, S. Rousseau, C. Countanceau, J.M. Leger, C. Lamy. *Topics in catalysis*, Vol. 40, P1, (2006).
2. C. Lamy, E. M. Belgsir, J-M Leger, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 31, P799, (2001).
3. B. Hoyos, J. Gonzalez, C Sánchez. *Dyna*, Vol 136, P 31 (2002).
4. G.A. Camara, T. Iwasita. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol 578, p. 315 (2005).
5. W.J. Zhou, B. Zhou, W.Z. Li , Z.H. Zhou, S.Q. Song, G.Q. Sun, Q. Xin, S. Douvartzides, M. Goula , P. Tsiakaras. *Journal of Power Sources*, Vol 126, p. 16 (2004).
6. M. Chen, C.M. Friend, E. Kaxiras. *Journal of American Chemical Society*, Vol 123, p. 2224 (2001).
7. Z Ji, A.F. Jalbout, J.Q. Li. *Solid state communications*, Vol 142, p. 148, (2007).
8. S. Adams. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol 149, p 75(2000).
9. D.M. Dos Anjos, K.B. Kokoh, J.M. Léger, A.R. De Andrade, P. Olivi. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol 36, p 13491 (2006).
10. N.P Levedeva, G. J. M. Janssen. *Electrochimica acta*, vol 51, p. 29 (2005).
11. L.C Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez. *Catalysis Today*, Vols. 107-108, p. 46 (2005).
12. J. Clavilier, A. Rodes, K.E Achi, M.A. Zamakhchari. *J. Chim Phys*, vol 88, p. 1291 (1991).