

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES RuM (M=Se,Mo,W,Sn) APLICADOS EN LA RRO PARA UNA PILA DE COMBUSTIBLE PEMFC

A. Ezeta-Mejía¹, E.M.Arce Estrada¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Metalurgia y Materiales. UPALM Ed.7, 07830.

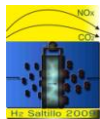
México, D. F., México

Tel 57296000 Ext. 54212 araceli-ezeta@hotmail.com, earce@ipn.mx

RESUMEN

Las pilas de combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) han recibido gran interés recientemente por diversos factores tales como su bajo peso y volumen, operan a baja temperatura y ofrecen una alta combinación entre densidad de potencia y alta eficiencia en la conversión de energía, lo que las hace adecuadas para aplicaciones portátiles. Sin embargo, la reacción de reducción de oxígeno, RRO, que se lleva a cabo en el cátodo de la pila, juega un papel determinante debido a que es la reacción limitante del proceso, por lo que se requiere el empleo de electrocatalizadores más eficientes. El electrocatalizador óptimo para esta reacción es el Pt, pero debido a su costo elevado se han tenido que buscar electrocatalizadores alternativos que conjuguen una alta actividad, estabilidad y bajo costo. Muchas investigaciones han mostrado que los catalizadores binarios base Pt tales como Pt-M (M= Co, Fe, etc.) presentan una buena actividad electrocatalítica para la RRO; otros estudios demuestran que los catalizadores base Ru (RuSe, RuSe,Mo, RuSeRh) también poseen una adecuada actividad para esta reacción. En este estudio, se reporta la síntesis por aleado mecánico a diferentes tiempos de molienda (0, 20 y 40 h) de electrocatalizadores nanoparticulados de tipo RuPt_xM (x=0, 0.6% y M=Se,Mo,W,Sn). Los materiales sintetizados por aleado mecánico se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X, obteniéndose partículas aglomeradas y dispersas entre 1 y 30 µm. La caracterización electrocatalítica se llevó a cabo mediante las técnicas de VC y EDR en una solución de H₂SO₄ 0.5 M a temperatura ambiente. Los sistemas presentan un orden de reacción de 1, respecto a la RRO y una transferencia global multielectrónica de 4e⁻ para la formación de agua. Se realizó una comparación de la actividad electrocatalítica en presencia y ausencia de Pt, mostrando que el Pt incrementa la actividad catalítica de los materiales en al menos un orden de magnitud.

Palabras clave: PEMFC, Aleado mecánico, Cátodo, RRO



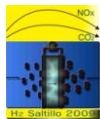
1. Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es un proceso electroquímico que ha recibido gran atención debido a su importancia electroquímica, tanto desde el punto de vista fundamental como tecnológico¹⁻³. Para el desarrollo de las pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC), como fuentes de poder de vehículos libre de emisiones o en aplicaciones portátiles, uno de los mayores retos es el de reducir el sobrepotencial de la RRO en el cátodo, que conduce a pérdidas significativas de su eficiencia. Durante los últimos años, las investigaciones se han enfocado al desarrollo de varios tipos de catalizadores como los calcogénuros de diferentes metales de transición^{4,5} y catalizadores de rutenio y sus aleaciones los cuales presentan buena actividad hacia la RRO, facilitando la transferencia de electrones de las partículas del catalizador al oxígeno, alterándose las propiedades electrónicas de la superficie del catalizador^{6,7}. Otro factor importante en las investigaciones, es el tamaño de las partículas del catalizador, demostrándose que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan, sin embargo, la actividad electrocatalítica de los materiales no solo depende del tamaño de la partícula, sino también de la naturaleza del soporte y del método de preparación; uno de los métodos de preparación de este tipo de electrocatalizadores, es el aleado mecánico, que permite obtener electrocatalizadores de tamaño nanométrico y con buenos resultados para los procesos de reducción de oxígeno, además de obtenerse grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa⁸. En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru⁹⁻¹⁰ y electrocatalizadores para la RRO de Ru_xFe_y¹¹, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}¹² y CoNi¹³ con buena respuesta electrocatalítica. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es el de sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad electrocatalítica para la RRO de partículas nanopartículas bi y trimetálicas del tipo RuMPt_x, donde M= Se, Mo, Sn, W, y x varía de 0 a 0.6%at. Los electrocatalizadores fueron sintetizados por molienda de alta energía y los polvos nanométricos fueron caracterizados por DRX y MEB. La evaluación electrocatalítica para la RRO se llevó a cabo mediante las técnicas de voltametría cíclica y electrodo disco rotatorio.

2. Condiciones Experimentales

Síntesis y caracterización

Los polvos usados en la preparación del electrocatalizador fueron: Ru<74 µm (-200 mesh) 99.9%, Mo<10 µm 99.99%, Se<149 µm (-100 mesh) 99.99%, W<10 µm 99.99%, Sn<44 µm (-325 mesh) 99.8%, Pt 20% Vulcan E-Tek. Se empleó un molino de bolas de alta energía, Spex 8000, con una carga de polvos de 9 g con una



relación 1:1 y una relación bolas/polvo de 4:1, isopropanol como PCA y en una atmósfera inerte de Ar. El tiempo de molienda fue de 0, 20 y 40 h.

Los sistemas con Pt, fueron los obtenidos a 40 h de molienda con la adición de 1 mg de Pt 20% Vulcan E-Tek, homogeneizándolos por ultrasonido.

Para la caracterización por DRX, se utilizó un difractómetro D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu K α con longitud de onda $\lambda = 1.54056$ Å, operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 20 a 100° en 2θ con una velocidad de 2° min⁻¹. Para MEB se utilizó un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa EDS.

Evaluación electroquímica

Se emplearon probetas de carbón vítreo de 5 mm de diámetro insertadas en un soporte cilíndrico de teflón. La superficie del carbón vítreo se desbastó con lijas grado 400 y 600. La tinta del electrocatalizador se preparó, mezclando 1 mg de cada material sintetizado con 0.4 mg de carbón Vulcan, 12 μ l de Nafión® y 0.3 ml de etanol. Se depositaron 4 μ l de la suspensión sobre el carbón vítreo. El electrodo preparado se dejó secar durante 24 h, a temperatura ambiente. Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con doble pared. Se empleó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) ($E^0 = 0.2415$ V/ENH) y una barra de platino como electrodo auxiliar. Como electrolito se utilizó una solución H₂SO₄ 0.5 M. Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica fue desoxigenada con nitrógeno de ultra alta pureza. Para la activación del electrodo de trabajo, y posteriormente se saturó con oxígeno de ultra alta pureza para los estudios de RRO. Los estudios se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Todos los potenciales son referidos al ENH. El equipo empleado fue un Potenciostato/Galvanostato, Autolab-30, conectado a una PC para el control y adquisición de datos, mediante el software General Purpose Electrochemical System (GPES) versión 4.7. Se utilizó un Electrodo de Disco Rotatorio, EG&G PAR, modelo 636. La activación de la superficie del electrodo se realizó mediante un barrido cíclico a 50 ciclos, a una velocidad de 40 mVs⁻¹ y a diferentes rangos de potencial iniciando a partir del potencial a circuito abierto. La RRO se evaluó realizando un barrido de potencial en el intervalo de estudio, a una velocidad de barrido de 5 mVs⁻¹, en condiciones de estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm, empleando el electrolito saturado con oxígeno.

3. Resultados y Discusión

Resultados de caracterización física

Las figuras 1, 2, 3 y 4 corresponden a los difractogramas de los sistemas Ru-Se, Ru-Mo, Ru-W y Ru-Sn a los diferentes tiempos de molienda. Para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo se presenta la formación de soluciones

sólidas a partir de 20 h de molienda, y para los sistemas Ru-W y Ru-Sn a partir de 20 h se presenta la formación de intermetálicos de Ru_3W_2 , Ru_3W_{17} y de Ru_3Sn_7 respectivamente. En todos los difractogramas se observa un ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos respecto al tiempo de molienda, indicando con esto una disminución del tamaño de la cristalita hasta tamaños nanométricos. La tabla 1, muestra el tamaño de las cristalitas de cada sistema a 40 h de molienda, determinado mediante la ec. de Scherrer.

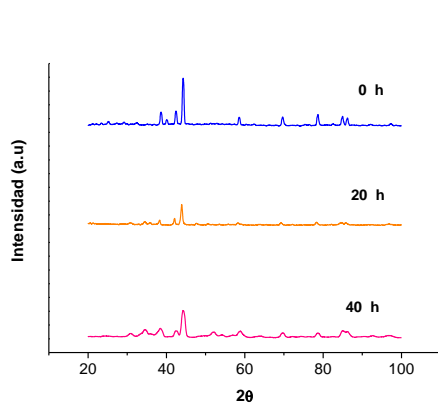


Figura 1. Difractogramas del sistema Ru-Se a diferentes tiempos de molienda

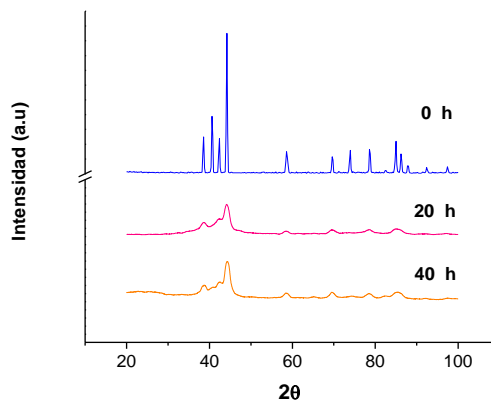


Figura 2. Difractogramas del sistema Ru-Mo a diferentes tiempos de molienda.

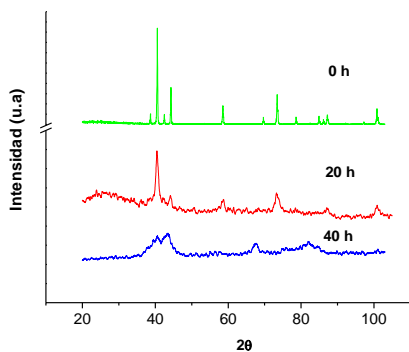


Figura 3. Difractogramas del sistema Ru-W a diferentes tiempos de molienda

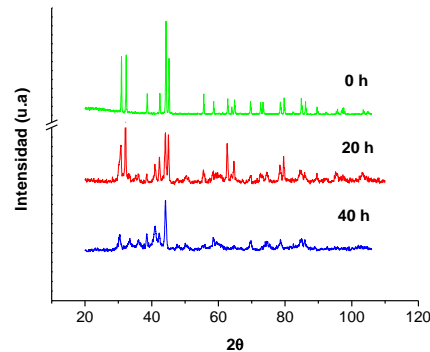


Figura 4. Difractogramas del sistema Ru-Sn a diferentes tiempos de molienda

Tabla 1 Resultados de tamaño de cristalita por Ec. de Scherrer.

SISTEMA	TAMAÑO DE CRISTALITA / nm
Ru-Se	10-24
Ru-Mo	6-16
Ru-W	2-16
Ru-Sn	2-5

En la figura 5 se presentan las micrografía del sistema Ru-Se a 3500X, observándose que presenta partículas aglomeradas con un tamaño entre 10-16 μm y dispersas con morfología granular entre 1 y 3 μm . La micrografía del sistema Ru-Se-Pt a 3500X se presenta en la figura 6, observándose que también presenta aglomerados con un tamaño entre 9-14 μm y partículas dispersas con un tamaño entre 0.5 y 3 μm , manteniéndose las características propias del Pt E-Tek. Los sistemas Ru-Mo y Ru-Mo-Pt, presentan partículas dispersas con una morfología granular entre 0.7 y 3 μm y aglomerados de entre 12 y 30 μm . Los sistemas Ru-W y Ru-W-Pt presentan aglomerados de entre 10 y 25 μm y partículas dispersas con morfología esférica de entre 3 y 10 μm y los sistemas Ru-Sn y Ru-Sn-Pt presentan partículas dispersas con morfología irregular menores a 1 μm y aglomerados de entre 8 y 10 μm .

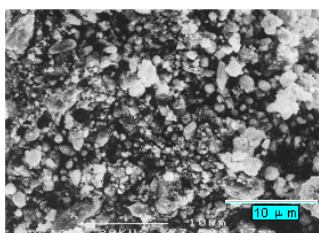


Fig. 5 Micrografía del sistema Ru-Se 40 h a 3500X.

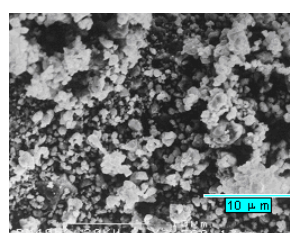


Fig. 6 Micrografía del sistema Ru-Se-Pt a 3500X.

Resultados de evaluación electroquímica

Los resultados presentados en este trabajo, se refieren únicamente a los sistemas obtenidos a 40 h, debido a que son los que presentaron el mejor comportamiento electrocatalítico sobre los de 0 y 20 h de molienda.

La evaluación electroquímica inicia con la activación de los electrodos por medio de voltametría cíclica para todos los sistemas, con el objeto de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas de los materiales, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. En la Figura 7, se presenta el voltamperograma cíclico del último ciclo de los sistemas Ru-Se y Ru-Se-Pt, observándose que no existen procesos de óxido-reducción en ambos casos y que existe simetría en la región anódica y catódica del último ciclo lo que representa una corriente no faradaica

correspondiente a la carga y descarga de la doble capa interfacial. Se observa un aumento en la densidad de corriente en el electrodo Ru-Se-Pt respecto al de Ru-Se. El mismo comportamiento lo presentan los demás sistemas estudiados.

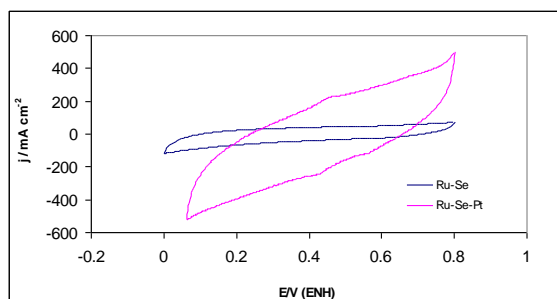


Fig. 7 Voltamperograma cíclico del ciclo 50, de los sistemas Ru-Se y Ru-Se-Pt.

La Figura 8, muestra las curvas de polarización para la RRO a partir del potencial a circuito abierto ($E_i=0$) de cada sistema, a) Ru-Se, b) Ru-Mo, c) Ru-W y d) Ru-Sn y a diferentes velocidades de rotación, observándose que a bajos sobrepotenciales en todos los sistemas, el proceso está controlado por transferencia de carga y es independiente de la velocidad de rotación; para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo sin adición de Pt, existe a altos sobrepotenciales un control por transporte de masa, obteniéndose para Ru-Se corrientes difusionales en el intervalo de 0.35 a 0 V/ENH y el control mixto se observa entre 0.6 y 0.35 V/ENH en tanto que para Ru-Mo, se observan corrientes difusionales en el intervalo de 0.35 a 0 V/ENH y el control mixto entre 0.6 y 0.35 V/ENH. Las zonas cinética y difusional en el sistema Ru-Mo, están mejor definidas, por lo que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo de manera más eficiente.

Para Ru-W y Ru-Sn, las curvas de polarización no presentan las regiones cinética, mixta y difusional, por lo que no es posible realizar el ajuste por transporte de masa y por tanto calcular los parámetros cinéticos, además las corrientes farádicas involucradas son muy pequeñas, por lo que es posible afirmar que estos sistemas, no poseen buenas propiedades electrocatalíticas.

La Figura 9 muestra las curvas de polarización de los sistemas a) Ru-Se-Pt, b) Ru-Mo-Pt, c) Ru-W-Pt y d) Ru-Sn-Pt a partir también del potencial a circuito abierto, el cual aumenta ligeramente respecto a los sistemas que no contienen Pt, así mismo, se observa un aumento en la densidad de corriente de entre 1 y 3 ordenes de magnitud, debido a que el Pt incrementa los sitios activos de los sistemas. La adición de Pt a los sistemas, permite obtener curvas de polarización con las 3 zonas claramente definidas, observándose:

- Ru-Se-Pt: control cinético: 0.85 a 0.7 V/ENH, control mixto: 0.7 a 0.45 V/ENH y control difusional: 0.45 a -0.1 V/ENH.

- Ru-Mo-Pt: control cinético: 0.73 a 0.53 V/ENH, control mixto: 0.53 a 0.35 V/ENH y control difusional: 0.35 a 0.14 V/ENH.
- Ru-W-Pt: control cinético: 0.65 a 0.44 V/ENH, control mixto: 0.44 a 0.26 V/ENH y control difusional: 0.26 a 0.14 V/ENH.
- Ru-Sn-Pt: control cinético: 0.82 a 0.65 V/ENH, control mixto: 0.65 a 0.46 V/ENH y control difusional: 0.46 a -0.18 V/ENH

También se observa un incremento en el valor de la corriente límite asociado a una mayor difusión del oxígeno molecular hacia la superficie de los electrodos¹², así como a una distribución uniforme del material electrocatalítico¹³.

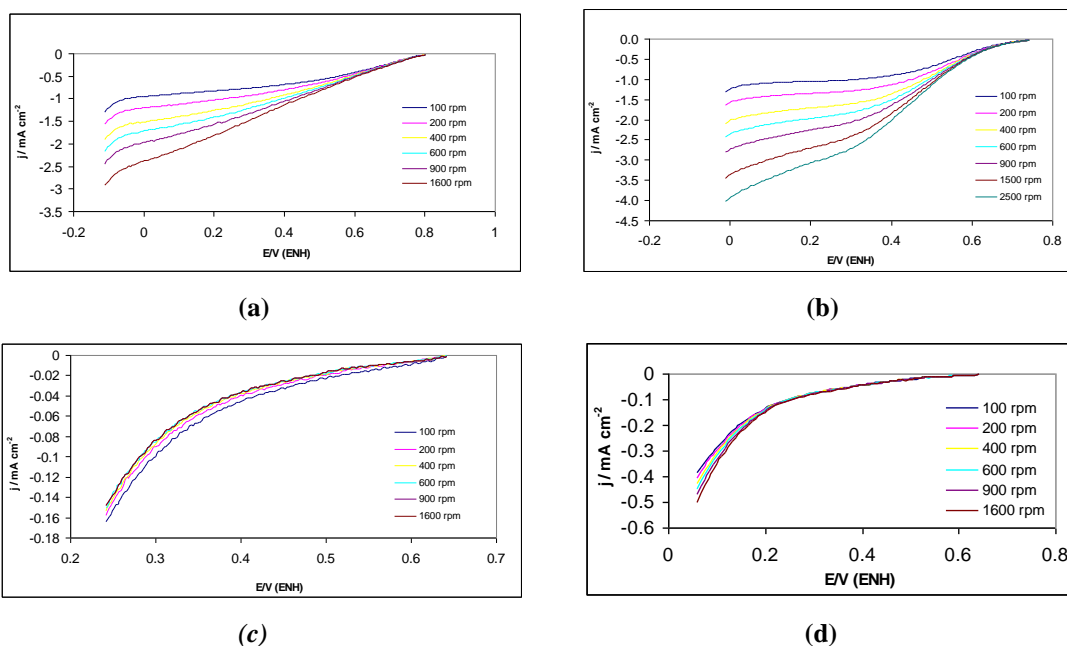


Fig. 8 Curvas de polarización de la RRO sobre un electrodo de a) Ru-Se, b) Ru-Mo, c) Ru-W y d) Ru-Sn a 40 h de molienda en H_2SO_4 y $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

A partir de las curvas de polarización, se llevó a cabo la determinación de los diferentes parámetros cinéticos para cada uno de los sistemas con y sin Pt. Graficando el inverso de la densidad de corriente (j^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$), se obtienen las pendientes de Koutecky-Levich a diferentes potenciales y cuya linealidad y paralelismo con las pendientes teóricas, indican el número de electrones transferidos en la RRO^{14,15}. En la Figura 10, se observa gráficamente que existe un paralelismo con la pendiente teórica para la transferencia de $4e^-$ para el sistema a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt y para todos los sistemas estudiados la RRO, sigue una trayectoria directa o de transferencia de $4e^-$, según la reacción:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$, con un valor teórico de $10.8 \times 10^{-2} \text{ mA rpm}^{-1}$ ¹⁶, calculado a partir de la ecuación: $j = 0.2nFC_0D_0^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = B\omega^{1/2}$, donde 0.2 es la constante usada cuando ω es expresada en revoluciones por minuto, n es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 , F es la constante de Faraday, C_0 es la concentración de oxígeno en la solución ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D_0 es el coeficiente de difusión del oxígeno en la solución ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y ν es la viscosidad cinemática del H_2SO_4 ($1.0 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)¹².

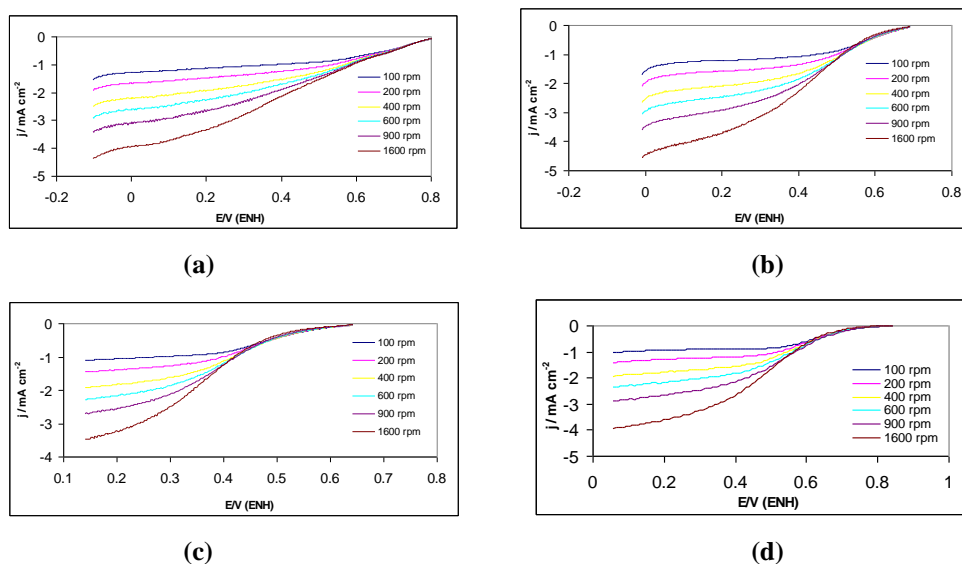


Fig. 9 Curvas de polarización de la RRO sobre un electrodo de a) Ru-Se-Pt, b) Ru-Mo-Pt, c) Ru-W-Pt y d) Ru-Sn-Pt en H_2SO_4 y $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

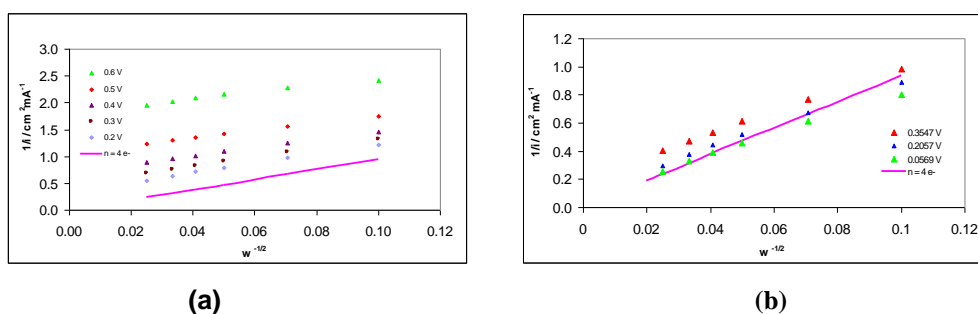


Fig. 10 Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica de los electrodos de a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt a 40 h de molienda.

Para determinar el orden de reacción se emplea la ecuación $\log j = m \log(1 - j/j_L)$ y las corrientes límite obtenidas de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación^{17,18}. Graficando el $\log j$ en función

de $\log (I-j_L)$ y a diferentes potenciales, el valor de la pendiente, corresponde al orden de reacción con respecto al O_2 . En la figura 11 se presentan las graficas de orden de reacción para los sistemas a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt, observando que en ambos sistemas el orden de reacción es cercano a 1, las líneas paralelas en el diagrama de Koutecky Levich para el Ru-Se-Pt se encuentran más juntas que para el Ru-Se y los otros sistemas, lo cual indica que hay una mejor definición de la corriente difusional en un mayor rango de potencial.

Para todos los sistemas estudiados, el valor de la pendiente es alrededor de 1, por lo que se determina que con estos electrocatalizadores con y sin Pt, la RRO tiene un orden de reacción de 1, lo que significa que se lleva a cabo la transferencia de un solo electrón para electroreducir el oxígeno adsorbido en la superficie del electrodo, según la reacción: $(O_2)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow (HO_2)_{ads}$ ¹⁹.

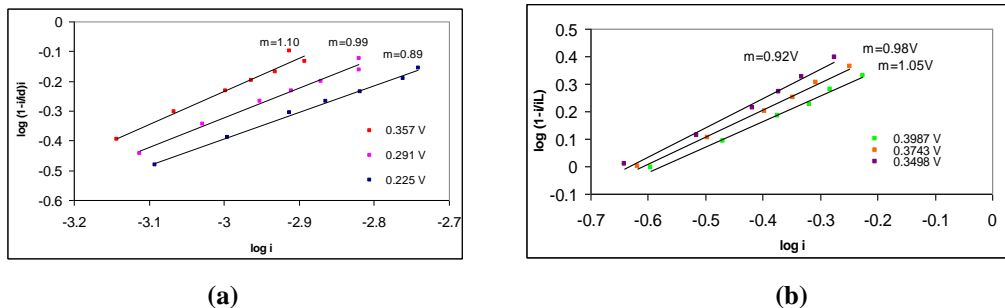


Fig. 11 Orden de reacción de los electrodos de a) Ru-Se y b) Ru-Se-Pt a diferentes potenciales.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (i_0) se llevó a cabo realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa, a partir de las graficas de Tafel.

En la figura 12 se muestra las pendientes de Tafel corregidas (bajo campo) por transporte de masa para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda, Ru-W y Ru-Sn no se presentan debido a que no presentan buena actividad electrocatalítica. Se observa que el sistema Ru-Se presenta mejor actividad para la RRO que el Ru-Mo, ya que presenta un sobrepotencial más cercano al potencial reversible.

En la figura 13 se presentan las pendientes de Tafel corregidas (bajo campo) para los mismo sistemas pero ahora con la adición de Pt, observándose que la actividad electrocatalítica de todo los sistemas, se incrementó, inclusive los sistemas con W y Sn que no presentaban actividad electrocatalítica para la RRO, observándose una vez más que el sistema Ru-Se-Pt posee la mejor actividad sobre todos los materiales sintetizados.

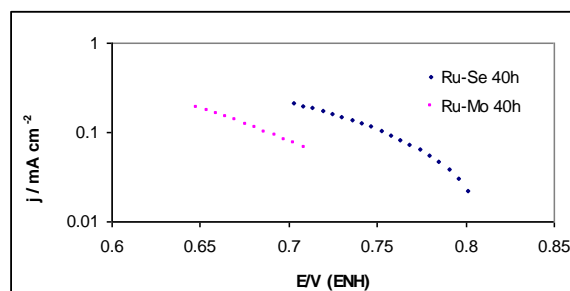


Fig. 12 Pendientes de Tafel corregidas por transporte de masa para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo 40 h

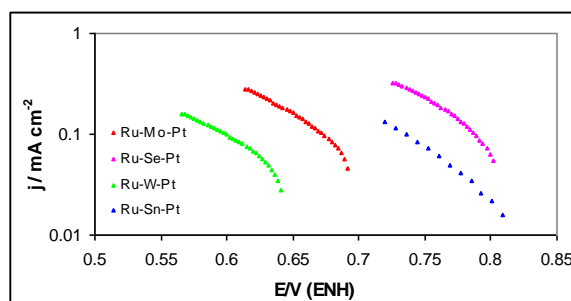


Fig. 13 Pendientes de Tafel corregidas por transporte de masa para los sistemas Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt

La tabla 2 presenta los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con cada uno de los materiales sintetizados, incluyendo, el orden de reacción, los valores de potenciales a circuito abierto para cada sistema, los valores de potencial para cada electrocatalizador a una densidad de corriente de 0.4 mAcm^{-2} y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.23 V/ENH a 25°C).

Observando los datos presentados en la tabla 2, se puede afirmar que el valor a circuito abierto de cada sistema, se desplaza hacia potenciales más positivos con la adición de Pt. Los valores de la pendiente de Tafel (b) a bajo campo, están alrededor de 120 mV dec^{-1} que corresponde a la pendiente de Tafel a bajos campos en el Pt y que representa una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo, teniendo el sistema Ru-Se-Pt un valor pequeño de la pendiente de Tafel indicando que el potencial es mejor aprovechado hacia la energía de activación, incrementándose la velocidad de reacción²⁰.

El coeficiente de transferencia (α) varía de manera inversa con la pendiente de Tafel, observándose que el Ru-Se-Pt posee un valor de α alto, respecto a los demás sistemas. La mayor corriente de intercambio (i_0) corresponde también al sistema Ru-Se-Pt que indica que con un mínimo sobrepotencial se puede alcanzar la

corriente farádica requerida²⁰. El Ru-Se-Pt también posee el menor valor de sobrepotencial, es decir, es el material que posee el potencial más cercano al potencial de equilibrio.

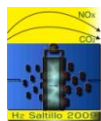
De acuerdo a los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia, corriente de intercambio y sobrepotencial más cercano al potencial de equilibrio, se puede establecer que tanto el Ru-Se-Pt como el Ru-Sn-Pt son los materiales que presentan la mejor actividad electrocatalítica en la RRO, sin embargo el Ru-Se-Pt, a pesar de que no posee la menor pendiente de Tafel ni el mayor coeficiente de transferencia, si posee la mayor corriente de intercambio y el menor sobrepotencial y según la gráfica de la Fig.13, la mayor densidad de corriente cinética i_k , corresponde al sistema Ru-Se-Pt, indicando con ello que de los materiales estudiados, este sistema es el mejor electrocatalizador para la RRO.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con electrodos sintetizados a 40 h de molienda en H_2SO_4 0.5 M

Material	$E_i=0$ V/ENH	Orden de reacción	-b mVdec ⁻¹	α	i_o mAcm ⁻²	n	E V/ENH a $i=0.4$ mAcm ⁻²	η
Ru-Se	0.80	0.99	109.13	0.542	4.10×10^{-6}	4	0.604	0.429
Ru-Se-Pt	0.85	0.98	105.60	0.561	7.28×10^{-5}	4	0.701	0.379
Ru-Mo	0.70	0.98	134.23	0.441	9.55×10^{-6}	4	0.588	0.529
Ru-Mo-Pt	0.73	1.00	113.93	0.519	1.31×10^{-6}	4	0.584	0.499
Ru-W	0.63	-	-	-	-	-		0.599
Ru-W-Pt	0.65	1.04	123.06	0.481	7.34×10^{-7}	4	0.488	0.539
Ru-Sn	0.64	-	-	-	-	-	-	0.589
Ru-Sn-Pt	0.82	1.09	98.672	0.600	1.11×10^{-6}	4	0.976	0.41

4. Conclusiones

- Por aleado mecánico, es posible, obtener electrocatalizadores de manera masiva y con cristalitas de tamaño nanométrico, partículas aglomeradas y dispersas y morfología esférica, granular e irregular.
- La adición de Pt a cada sistema obtenido a 40 h de molienda, incrementa en al menos un orden de magnitud la actividad electrocatalítica.
- En base a la mayor densidad de corriente generada y a los parámetros cinéticos, el mejor material electrocatalítico para la RRO en medio ácido es el Ru-Se-Pt.
- Para todos los sistema con y sin Pt, se tiene una cinética de primer orden y un mecanismo multielectrónico global con la transferencia de $4 e^-$, para la formación de agua.



5. Referencias

- ¹. R. Adzic, in: J.Lipkowski, P.N. Ross (Eds), *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York, 1998, pp.197.
- ². K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
- ³. G. Hoogers (Ed.), *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, New York, 2003.
- ⁴. O. Solorza, S. Citalán, R. Rivera, V. Fernández, *Electrochem.Comun.* 1 (1999) 585.
- ⁵. R. González, O. Solorza, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 289.
- ⁶. A.J. Appleby, *J. Electroanal. Chem.* 27 (1970) 335.
- ⁷. N.A. Anastasijevic, Z.M. Dimitrijevic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* 1999 (1986) 351.
- ⁸. K. Kordesch, G. Sinader, *Fuel Cells and their applications*. Alemania (1996) 32.
- ⁹. M. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. Dodolet, R. Schulz, *J. App. Electrochem.* 29 (1999) 951.
- ¹⁰. M. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. Dodolet, R. Schulz, *J. App. Electrochem.* 30 (2000) 1243.
- ¹¹. P. Sotelo Mazón, R.G. González Huerta, J.G. Cabañas Moreno, O. Solorza Feria, *Int. J. Electrochem.Sci.*, 2 (2007) 523-533.
- ¹². R.G. González Huerta, A.R. Pierna, O. Solorza Feria, *J. New Mat.Electrochem. Systems*, 11 (2008).
- ¹³. M.A. García Contreras, S.M. Fernández Valverde, J.R. Vargas García, *J. Alloys and Compounds*, 434-435 (2007) 522-524.
- ¹⁴. A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001, pp. 340-344.
- ¹⁵. K. Suárez Alcántara, A. Rodríguez Castellanos, R. Dante, O. Solorza Feria, *J. Power Sources* 157 (2006) 114-120.
- ¹⁶. J.J. Salvador Pascual, S. Citalán Cigarroa, O. Solorza Feria, *J. Power Sources* (2007).
- ¹⁷. V. Yu, Pleskov and Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*. New York, NY: Consultant Bureau, 1976.
- ¹⁸. S.K. Zecevic, J.S. Wainright, M.H. Litt, Lj. Gojkovic, R.F. Savinell, *J. Electrochem, Soc.*, 144 (1997) 2973.
- ¹⁹. N.M Markovic, P.N. Ross Jr, *Interfacial Electrochemistry, Theory, Experiment and Applications*, A. Wieckowsky ed., New York: Marcel Dekker, 1999.
- ²⁰. R.G. González Huerta. *Síntesis y estudio electrocatalítico de compuestos de rutenio para su aplicación en una celda de combustible con membrana de intercambio protónico*. Tesis doctoral, CINVESTAV, 2005.