



ELECTRODOS BIFUNCIONALES BASADOS EN MEZCLAS DE ÓXIDOS DE Ir y Ru CON Pt PARA CELDAS REGENERATIVAS UNIFICADAS.

S.M. Durón-Torres¹, I.L. Escalante-García¹, J. C. Cruz² y L.G. Arriaga-Hurtado²

¹ Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Edif. 6, Km. 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara, Ejido la Escondida, 98160, Zacatecas.

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C.P. 76703.

Tel: (492) 9256690 ext. 6202, E-mail: durosm@prodigy.net.mx

RESUMEN

Las celdas de combustible regenerativas unificadas (URFC) representan una atractiva opción para la obtención de hidrógeno y generación de energía en un dispositivo compacto. Sin embargo, la fusión de una celda de combustible (PEMFC) y un electrolizador de agua (PEMWE) sigue siendo un reto por la amplia gama de condiciones a que se sujeta un dispositivo de este tipo. Por sus características cinéticas, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en la PEMFC y la reacción de evolución de oxígeno (OER) en el PEMWE son las etapas limitantes de las URFC según sea el modo de operación. La obtención de electrocatalizadores bifuncionales que se desempeñen de manera satisfactoria en ambas reacciones del oxígeno y que soporten las diferentes condiciones de trabajo encontradas en una celda de combustible y un electrolizador, es el enfoque principal de las investigaciones relacionadas con las URFC. El presente trabajo es una contribución a la investigación de electrocatalizadores bifuncionales y muestra algunos resultados preliminares del estudio electroquímico de diferentes mezclas de Pt gcc, IrO₂ y RuO₂ soportadas en Ebonex® como electrodos de oxígeno. La caracterización electroquímica por voltamperometría cíclica (CV), Voltamperometría lineal (LV) y Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) en H₂SO₄ 0.5 M, en ausencia y presencia de oxígeno revela que los electrodos bifuncionales IrO₂-Pt y RuO₂-Pt soportados en Ebonex® presentan propiedades electrocatalíticas razonables para las reacciones de evolución y reducción de oxígeno y presentan posibilidad para su uso en una URFC. Los electrodos basados en el óxido de Ir muestran una mayor estabilidad que los correspondientes electrodos basados en óxido de rutenio.

1.- Introducción

En el futuro, el hidrógeno podría jugar un papel muy importante como vector energético. El rápido avance en las investigaciones indican que este gas puede ser usado en aquellas aplicaciones donde los combustibles fósiles son la principal fuente de energía con la diferencia de que el empleo de hidrógeno no generaría emisiones de CO_2 al medio ambiente^{1,2}. Además, su eficiencia global de energía química a energía eléctrica resulta ser mayor comparada con la que se obtiene para la combustión de otros portadores energéticos³. Sin embargo, el hidrógeno no es una fuente de energía que se encuentre como tal en la naturaleza, este debe ser producido. En este sentido, la fuente más abundante para la obtención de hidrógeno es el agua.

Las celdas de combustible regenerativas unificadas son sistemas que combinan una celda de combustible y un electrolizador empleando un electrolito polimérico. Los sistemas URFC presentan ventajas respecto a los sistemas con celdas y electrolizadores separados, como son un menor volumen, peso y costo, además de representar dispositivos de almacenaje de energía de largo alcance y mayor densidad de energía que las baterías secundarias^{3,4}. Por otra parte las URFC representan un método atractivo para la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas y contribuyen de manera promisorio a las tecnologías de obtención del gas a gran escala. Las aplicaciones de las celdas regenerativas unificadas incluyen su uso tanto en sistemas de baja potencia, aplicaciones militares y espaciales así como su potencial aplicación en sistemas de almacenaje estacionarios de energía que posibilitan la utilización de energías renovables tales como la fotovoltaica y la eólica⁵. Hasta la fecha se han estudiado diferentes materiales metálicos y sus óxidos como electrocatalizadores bifuncionales para las URF³⁻⁶. La tendencia general es mezclar un buen catalizador para la ORR, tal como los óxidos de Ir y Ru y un buen catalizador para la OER, como el Pt, este procedimiento sin embargo no siempre resulta en una buena combinación por las considerables diferencias de potencial a que están sujetas las mezclas y en ocasiones resulta más eficiente sintetizar catalizadores ternarios⁶.

Este trabajo presenta algunos resultados del estudio electroquímico de óxidos de Ir y Ru, obtenidos mediante una síntesis coloidal a baja temperatura que produce partículas de tamaños menores a 10 nm, y sus mezclas con Pt para la obtención de catalizadores bifuncionales como electrodos de oxígeno. Los resultados indican que el catalizador ($\text{IrO}_2 - \text{Pt}$)/Ebonex presenta una actividad catalítica adecuada para su aplicación como un electrocatalizador bifuncional en una URFC.

2.- Condiciones experimentales

2.1.- Obtención de óxidos de Ir y Ru.

Los óxidos metálicos de Ir y Ru se obtuvieron por separado a partir de un novedoso método coloidal que implica un proceso de calcinación a bajas temperaturas⁷. Posteriormente, los materiales electrocatalíticos fueron caracterizados físicoquímicamente por difracción de rayos-X (XRD) mediante un difractómetro Philips X-Pert con una fuente de radiación $\text{K}\alpha$ en la línea de cobre ($\text{Cu K}\alpha$) a 40 kV y 20 mA y, por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) usando un microscopio Philips CM12.

2.2.- Preparación de Electroodos

Los electrodos fueron preparados a partir de los polvos de IrO_2 y RuO_2 sin soporte y soportados en Ebonex (traversa) y en combinación con Pt grado celda de combustible (Strem Chemicals) ^{8,9}. En la Tabla 1 se detalla la composición de las diferentes tintas catalíticas empleadas para la fabricación de los electrodos para los estudios electroquímicos de las reacciones de reducción y evolución de oxígeno.

Tabla 1. Porcentajes de los materiales electrocatalíticos empleados para la preparación de electrodos para EOR y ORR.

	Ir O2	RuO2	Pt	Ebonex
	wt %			
1	100	-	-	-
2	-	100	-	-
3	30	-	-	70
4	-	30	-	70
5	-	-	30	70
6	30	-	30	40
7	-	30	30	40

Los materiales electrocatalíticos fueron contenidos en un tubo (Eppendorf), a los cuales se les adicionó Nafion ® (5%, Aldrich), etanol y agua deionizada. La dispersión de los materiales se realizó con la ayuda de un baño ultrasónico por un tiempo de 30 min. Se depositó un volumen de las tintas catalíticas sobre la superficie de discos de carbón vítreo ($A = 0.07 \text{ cm}^2$). Posteriormente, los electrodos fueron sometidos a una temperatura de 80°C por un tiempo de 10 min con la finalidad de evaporar los solventes. Los electrodos se almacenaron en un lugar seco por 12 h y posteriormente, fueron empleados como electrodos de trabajo para realizar los estudios electroquímicos correspondientes a las reacciones del electrodo de oxígeno. La carga catalítica sobre la superficie del electrodo se determinó a partir de la medición de la densidad de las tintas preparadas.

2.3.- Caracterización Electroquímica

El estudio de las reacciones de evolución y reducción de oxígeno sobre electrodos de óxidos de Ir y Ru, y su combinación con Pt, fue realizado por las técnicas de voltamperometría cíclica (CV), voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), la cinética de la RRO fue estudiada por la técnica de electrodo disco rotatorio (RDE).

Los experimentos propuestos se llevaron a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con doble compartimiento, donde los electrodos preparados, como se indica en la sección 2.2, fueron empleados como electrodos de trabajo, un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M ($\text{ESM} = 0.68 \text{ V (NHE)}$) como referencia y una malla de platino como contraelectrodo. Se empleó una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5 M en una atmósfera inerte de N_2 o saturada con oxígeno molecular a temperatura ambiente. Un potenciostato/galvanostato (EG&G, PAR Versastat 3) permitió realizar las mediciones electroquímicas

correspondientes y, por último, la velocidad de rotación de los electrodos fue controlada por un rotor de precisión (PINE MSRX). Los resultados reportados han sido normalizados con respecto a la masa de electrocatalizador y los datos de potencial son corregidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

3.- Resultados y discusión

3.1. – Caracterización Fisicoquímica de los óxidos de Ir y Ru.

Los polvos de IrO_2 y RuO_2 fueron estudiados por espectroscopia de difracción de rayos-X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 1 se muestran los espectros de XRD correspondientes a IrO_2 y RuO_2 sintetizados y calcinados a una temperatura de 400°C y 300°C , respectivamente. Para ambos óxidos fue posible observar un cambio estructural de una fase amorfa, previo al proceso de calcinación, a una cristalina tetragonal la cual corresponde a una fase rutilo (110); asimismo, en los espectros de XRD no es posible identificar una fase metálica de iridio y rutenio^{10,11}.

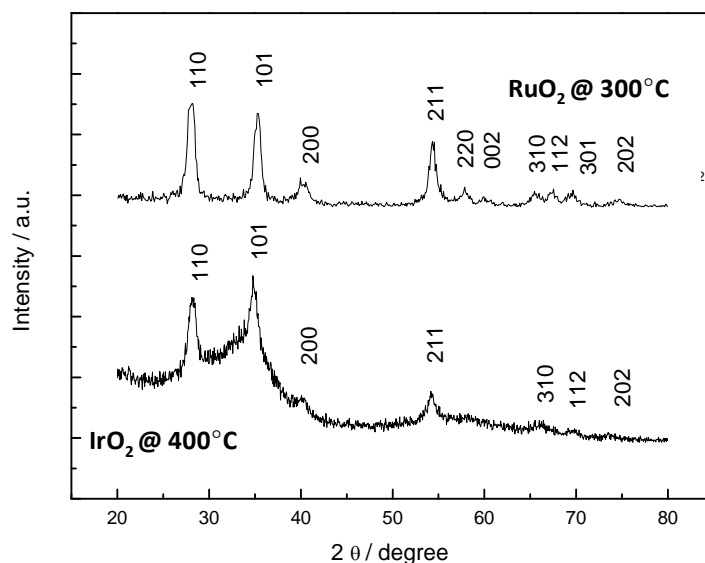


Figura 1. Espectros de Difracción de Rayos X para los óxidos de Ir y Ru sintetizados y calcinados.

A partir de la información de los espectros de XRD y empleando la ecuación de Debye – Scherer fue posible calcular el tamaño de partícula de los óxidos de Ir y Ru, asimismo, fueron comparados con aquellos determinados por TEM, Tabla 2.

Tabla 2. Tamaño de partícula para IrO₂ y RuO₂ calcinados a 400°C y 300°C, respectivamente.

Técnica	RuO ₂ /nm	IrO ₂ /nm
XRD	10.7	7.0
TEM	8.6	2.5

De esta tabla, se aprecia que para el óxido de Ru no existe una diferencia considerable en la evaluación del tamaño de partícula; sin embargo, para el óxido de Ir la discrepancia es mayor, lo cual se asocia a que las partículas de IrO₂ revelan no ser tan cristalinas como lo son las de RuO₂, Figura 1.

3.2.- Evaluación de las mezclas de IrO₂ y RuO₂ con Pt por Voltamperometría cíclica (CV)

Los electrodos preparados, como se indica en la Tabla 1, fueron evaluados electroquímicamente por CV en H₂SO₄ 0.5 M en una atmósfera de N₂ en una ventana de potencial desde 0 V hasta un potencial anódico previo al inicio de la reacción de evolución de oxígeno (OER), $E \approx 1.45$ V. De estos resultados se observó que los electrodos de IrO₂ y RuO₂ sin soportar y soportados en Ebonex exhiben un comportamiento semejante entre ellos, Figura 2a y Figura 2b, la diferencia radica en que cuando el óxido metálico es soportado en Ebonex® hay una disminución del 70% de la carga catalítica lo que, obviamente, se ve reflejado en una reducción en corriente. Fue posible evaluar la capacidad que tiene el Ebonex® para dispersar el material electrocatalítico y, de acuerdo a los CVs presentados, se da una mayor dispersión cuando el RuO₂ es soportado, un argumento adicional, es que debido a su tamaño de partícula y cristalinidad del óxido presenta un mayor número de sitios activos haciéndolo más selectivo para la REO¹².

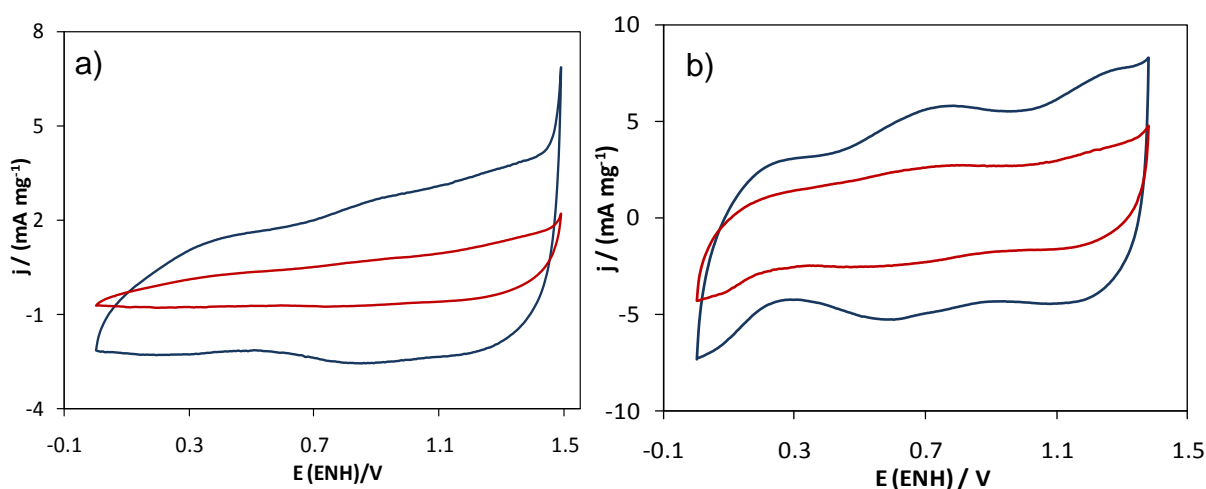


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos para: **a)** IrO₂ (—) y IrO₂/Ebonex (—); **b)** RuO₂ (—), y RuO₂/Ebonex (—) en H₂SO₄ 0.5 M. $v = 50$ mV s⁻¹, Atmósfera de N₂ y T= ambiente.

Es importante señalar que, independientemente de la reducción de carga catalítica, el potencial al cual ocurre la OER coincide para un material sin soportar y soportado en Ebonex. Por ejemplo, la OER sobre IrO₂ sucede

a potenciales cercanos a 1.5 V y para RuO_2 a un potencial de 1.4 V, Figura 2, lo que indicaría en primera instancia que el RuO_2 es más electroactivo para esta reacción que el IrO_2 ^{10,12-14}.

Por otro lado, los resultados obtenidos para los electrodos bifuncionales de IrO_2 – Pt y RuO_2 – Pt revelan fácilmente la incorporación de Pt gcc, ya que es posible identificar cada uno de los procesos asociados a una superficie de Pt: formación de óxidos en un intervalo de potencial de 0.9 V a 1.5V; reducción de los óxidos de Pt entre 0.9 V a 0.4 V, en sentido catódico y, finalmente, la adsorción/desorción de hidrógeno entre 0.3 V y 0.0 V, como previamente se reportó¹⁵. No obstante, no es posible localizar una región asociada al cargado de la doble capa, ya que los óxidos metálicos estudiados presentan una región muy capacitiva en la misma región de potencial que un electrodo de Pt puro. Finalmente, el Pt no limita el proceso de evolución de oxígeno, aún y cuando es reconocido que el Pt no es un buen electrocatalizador para la electrolisis del agua¹⁶.

3.3.- Estudio electrocinético de IrO_2 y RuO_2 con Pt como electrodos bifuncionales para la EOR y ORR.

La cinética del mecanismo de reacción de la OER fue estudiada sobre los electrodos de IrO_2 y RuO_2 y en combinación con Pt, para ello se obtuvieron curvas I – E por VL en un intervalo de 1 V a 1.65 V a una $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ en H_2SO_4 0.5 M en ausencia de O_2 . Los parámetros cinéticos fueron calculados a partir de gráficos de Tafel construidos a partir de las curvas I – E corregidas por la caída óhmica (IR) debida a la solución (R_s). La resistencia de la solución fue evaluada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), como se describe en la siguiente sección, encontrando que para H_2SO_4 0.5 M la $R_s \approx 1.63 \Omega$. El procedimiento para la corrección de las curvas I-E se ha reportado previamente¹

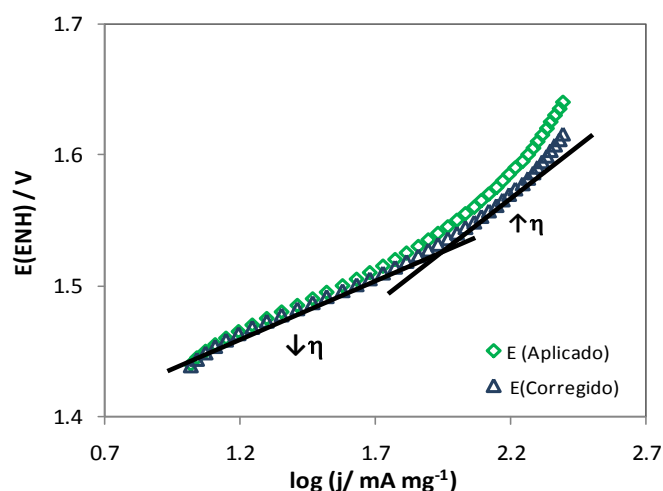


Figura 3. Gráficos de Tafel para la EOR sobre IrO_2 sin soportar corregidos por caída óhmica.

En la Figura 3 se muestra un gráfico de Tafel para la OER sobre un electrodo de IrO_2 sin soportar corregido por R_s . En el gráfico de Tafel es posible identificar dos pendientes atribuidas a una pendiente de Tafel, b, a bajos sobre potenciales y otra a altos sobrepotenciales (η), de las cuales se obtuvieron otros parámetros

cinéticos como el coeficiente de transferencia de carga, α . En la Tabla 3 se presentan los parámetros cinéticos calculados para cada uno de los electrodos estudiados para la REO, así como los potenciales a los cuales se inicia la electrolisis del agua.

Tabla 3. Parámetros de la EOR en H_2SO_4 0.5 M sobre electrodos de IrO_2 y RuO_2 y mezclas con Pt gcc.

Electrodo	E (ENH)/V	$j / (\text{mA mg}^{-1}_{\text{cat}})$ @ 1.5 V	$b / (\text{mV dec}^{-1})$		$\alpha @ b a \uparrow \eta$
			$\downarrow \eta$	$\uparrow \eta$	
100% wt. IrO_2	1.30	51	61	127	0.47
30% wt. IrO_2	1.40	42	67	123	0.48
100% RuO_2	1.25	64	55	131	0.45
30% wt. RuO_2	1.25	43	57	116	0.51
30% wt. IrO_2 – 30% wt. Pt	1.30	42	65	135	0.44
30% wt. RuO_2 – 30% wt. Pt	1.25	69	57	105	0.56
100 % wt. IrO_2 (Spectrum)	1.40	11	109	-	-

De acuerdo a la Tabla 3, las pendientes de Tafel proporcionan información acerca del mecanismo de reacción de la EOR sobre los óxidos metálicos. En general, a bajos sobrepotenciales se tiene una b cercana a 60 mV dec^{-1} , lo que indica que en esta región de potencial la etapa limitante de la EOR es un reacomodo de las especies oxigenadas sobre la superficie del electrodo. Por otro lado, el valor de b a altos sobrepotenciales indica que la etapa limitante de la EOR es la primera descarga del agua sobre la superficie del electrodo^{10,13,18-21}. De los valores de b a $\uparrow \eta$ fue posible determinar un coeficiente de transferencia de carga aparente, α , el cual oscila entre un valor de 0.5 e indica que a pesar de que no se tiene una superficie plana e ideal, tal como lo predice la teoría, un electrodo rugoso presenta mayor área electroactiva y puede facilitar la transferencia de carga como consecuencia de la disminución de la barrera energética¹⁰.

En la Tabla 3 se muestran también los valores de potencial al cual se estima se origina la EOR. De los resultados se identifica que los electrodos preparados a partir de RuO_2 son los que presentan un menor sobrepotencial con respecto al valor de potencial termodinámico de la reacción del oxígeno (1.23 V vs. ENH), tal como era esperado, ya que el RuO_2 presenta mayor actividad electrocatalítica para la OER que el IrO_2 . En adición, en la Tabla 3 se reporta la lectura de los valores de densidad de corriente, j , generada en la OER sobre los diferentes electrodos estudiados a un $E = 1.5 \text{ V}$, de aquí se señala que el material que resulta ser mas electroactivo para la reacción en cuestión es el de RuO_2 -Pt soportado en Ebonex. De este resultado se puede suponer que existe un efecto sinérgico entre el RuO_2 y el Pt que en lugar de que el Pt limite la OER ayuda, posiblemente a una rápida desorción de las especies sobre el RuO_2 y ocurra más rápida la transferencia electrónica del primer electrón en la electrolisis del agua, aunado a que, debido a la cristalinidad del RuO_2

proporciona mayor sitios activos para la reacción^{17,22}. Sin embargo, existe la desventaja de que el RuO_2 se corre muy fácilmente a las condiciones de operación de un electrolizador.

Por otro lado, la actividad electrocatalítica respecto a la reacción de reducción de oxígeno sobre los diferentes electrodos de IrO_2 y RuO_2 fue estudiada por la técnica de electrodo disco rotatorio (RDE) en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturada con O_2 . De esta técnica electroquímica se obtuvieron curvas $j - E$ a una $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ a 100, 225, 400, 625, 900 y 1600 rpm. En la Figura 4 se muestran un grupo de curvas de polarización obtenidas para la ORR sobre un electrodo de 30 % wt. IrO_2 - 30% Pt soportados en Ebonex. De acuerdo al incremento de la densidad de corriente con respecto a mayores velocidades de rotación se observa un aumento de la densidad de corriente catódica para la reacción en estudio, lo que indica que los electrodos preparados a partir de IrO_2 y Pt son buenos electrodos para la RRO.

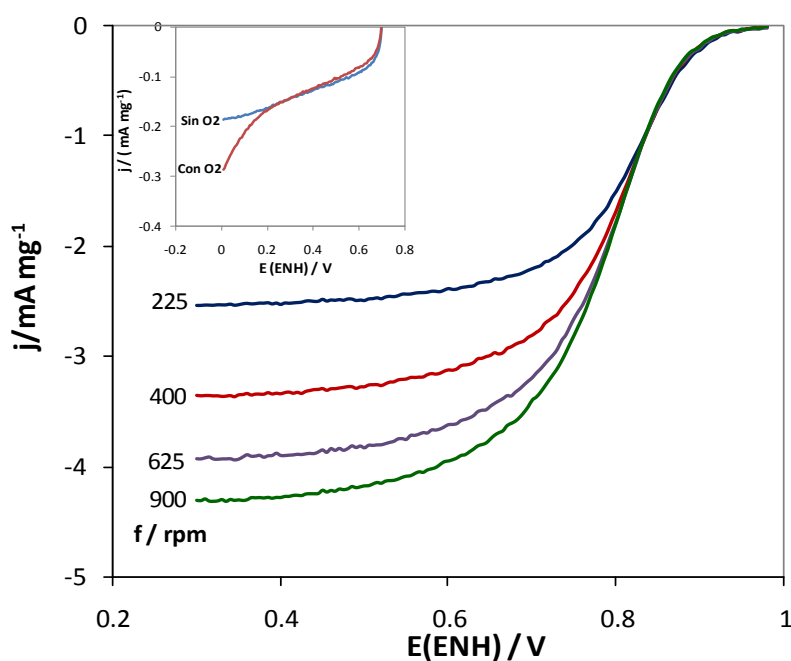


Figura 4. ORR sobre $(\text{IrO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$ en 0.5 M H_2SO_4 sat. con O_2 a diferentes velocidades de rotación. Inserto: ORR sobre $\text{IrO}_2/\text{Ebonex}$ en 0.5 M H_2SO_4 . Con y sin O_2 a una $f = 225 \text{ rpm}$.

La actividad catalítica que se observa en los electrodos bifuncionales se le atribuye completamente al Pt, ya que el gráfico insertado en la Figura 4 muestra los resultados obtenidos para la ORR sobre un electrodo de 30% wt. IrO_2 soportado en Ebonex en ausencia y presencia de oxígeno a una velocidad de rotación de 225 rpm, y evidencia, claramente que el IrO_2 no es un electrocatalizador para la ORR. Resultados semejantes se obtuvieron para los electrodos preparados a partir de RuO_2 ¹⁷. Los parámetros cinéticos para la ORR se obtuvieron a partir de las curvas $j-E$ mediante el análisis de Koutecky-Levich, para así obtener gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa. De los gráficos de Tafel se obtuvieron las pendientes de Tafel, b ,

para la ORR sobre los electrodos bifuncionales de $(\text{IrO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$ y $(\text{RuO}_2\text{-Pt})/\text{Ebonex}$. De acuerdo al análisis matemático reportado por Durón y col.^{23,24}, se obtuvieron gráficos $dE/d(\log j_k)$ vs. E construidos a partir de las curvas EDR mostradas en la Figura 4 y de los cuales, fácilmente, se identificaron las pendientes de Tafel, b ¹⁶.

Los gráficos $dE/d(\log j_k)$ vs. E revelan que los valores de b sobre los electrodos bifuncionales se encuentran entre -60 y -70 mV dec^{-1} . De acuerdo a estos resultados, la etapa limitante en el mecanismo de reacción de reducción de oxígeno sería una etapa de adsorción previa a la transferencia del primer electrón, lo cual coincide con reportes de estudios electrocinéticos sobre Pt para la ORR²⁵. Por lo tanto, las propiedades electrocatalíticas de los electrodos bifuncionales de óxidos metálicos y Pt para la ORR son atribuidas al Pt gcc.

3.4.-Estudios de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para la EOR

La reacción de evolución de oxígeno se estudio mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS) sobre los electrodos de IrO_2 y RuO_2 , y sus mezclas con Pt, en un rango de potencial desde 1 V, donde no se presenta la OER, hasta un potencial de 1.5 V, potencial al cual se da una gran generación de O_2 . Los parámetros para la obtención de los espectros de EIS se realizaron en un intervalo de frecuencias (ω) de 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de potencial de 10 mV, obteniéndose 10 puntos por década de frecuencia. De esta forma, en la Figura 5 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en 0.5 M H_2SO_4 en ausencia de O_2 a diferentes valores de potencial.

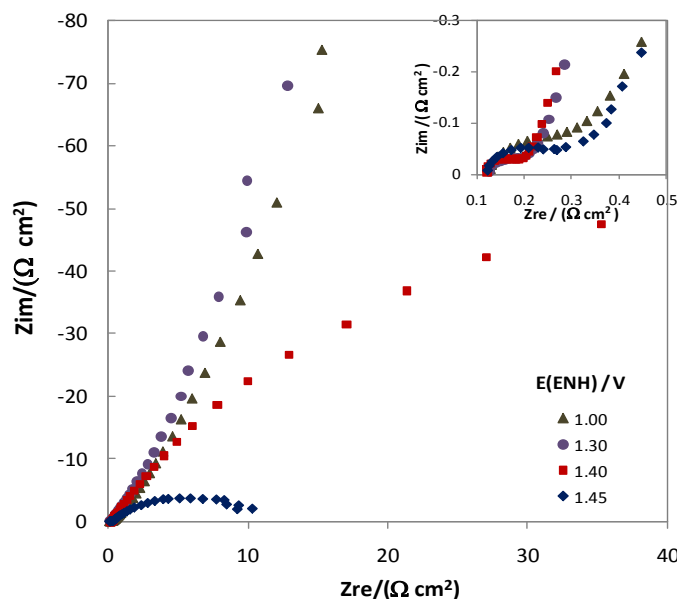
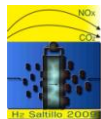


Figura 5. Diagramas de Nyquist para la OER sobre un electrodo de IrO_2 sin soportar a diferentes valores de potencial en 0.5 M H_2O_4 en ausencia de O_2 . Inserto: ampliación de la región del diagrama de Nyquist a altos valores de frecuencia.

De acuerdo a esta figura obtenida podemos observar que a medida que se acerca al potencial de formación de oxígeno, (aproximadamente 1.4 V), el diagrama de impedancia comienza a formar un semicírculo achatado



indicando la predominancia a estos potenciales de un proceso de transferencia de carga asociado al proceso de evolución de oxígeno, mientras que a potenciales menores a 1.4 V la línea aproximadamente recta obtenida podría corresponder a un fenómeno de transferencia de masa o alguna reacción adicional de los centros metálicos no relacionada con las reacciones de oxígeno. Actualmente se realizan estudios adicionales de EIS para obtener los parámetros cinéticos de la REO a partir de los semicírculos formados y ahondar en el mecanismo del proceso.

Por otra parte, en la región de altos valores de frecuencia, mostrada en el inserto, podemos apreciar una convergencia del diagrama al eje de las abscisas, de donde se pudo obtener la resistencia del electrolito y corregir así los resultados obtenidos por la caída óhmica. Se puede apreciar también al ampliar el detalle a frecuencias altas, la formación de otro pequeño semicírculo, el cual está asociado al comportamiento de la capa de óxido del material catalítico.

4.- Conclusiones

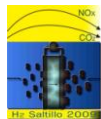
Los óxidos de Ir y Ru y sus mezclas con Pt fueron estudiadas respecto a la electrocatálisis de las reacciones del oxígeno. El RuO_2 presentó el mejor desempeño para la REO, aunque se sabe que el rutenio es inestable cuando está sujeto por tiempo prolongado a los potenciales anódicos de evolución del O_2 . El IrO_2 presenta un sobrepotencial mayor para la REO, aunque su resistencia a la corrosión lo haría un candidato más adecuado como ánodo en una URFC. Ninguno de los materiales es adecuado para la RRO. En las mezclas de los óxidos con Pt se observó que aunque los óxidos no reducen al oxígeno, su presencia no altera el desempeño del platino para la RRO. Mayores estudios son necesarios para elucidar el mecanismo combinado en las reacciones del oxígeno de los materiales estudiados como electrocatalizadores bifuncionales. Sería conveniente también realizar estudios que reemplacen o disminuyan la cantidad del Pt empleado en las mezclas electrocatalíticas.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el soporte financiero para este trabajo. También se reconoce el apoyo obtenido a través del Proyecto P/PIFI 2007-33-07.

6.- Referencias

- ¹ F. Barbir, *Solar Energy* 78 (2005) 661.
- ² M. Momirlan, T. N. Veziroglu, *Int J of Hydrogen Energy* 30 (2005) 795.
- ³ Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 400.
- ⁴ T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2018.
- ⁵ L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008) 470.
- ⁶ V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim Acta* **52** (2007) 3794.
- ⁷ J. C. Cruz-Argüelles, Tesis de Maestría, CIDETEQ S. C. Junio 2009, Queretaro, México.
- ⁸ L. M. Vračar, N. V. Krstajić, V. R. Radmilović, M. M. Jakšić, *J. Electroanal. Chem.* 587 (2006) 99.



- ⁹ E. Slavcheva, V. Nikolova, T. Petkova, E. Lefterova, I. Dragieva, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5444.
- ¹⁰ L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, *J. Power Sources* 177 (2008), 470.
- ¹¹ S. D. Yim, W. Y. Lee, Y. G. Yoon, Y. J. Sohn, G. G. park, T. H. Yang, Ch. S. Kim, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 713.
- ¹² J. Jirkovský, H. Hoffmannová, M. Klementová, P. Krtíla, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E111.
- ¹³ M. H. P. Santana, L. A. de Faria, J. F. C. Boodts, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 915-924.
- ¹⁴ T. Ioroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000), 2018.
- ¹⁵ A. Damjanovic, A. T. Walsh, D. B. Sepa, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1967.
- ¹⁶ I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres, J. C. Cruz y Arriaga-Hurtado L.G., Extenso 105, Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 31 Mayo – 5 junio de 2009, Puerto Vallarta, Jal, Mex.
- ¹⁷ S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 4955.
- ¹⁸ M. H. P. Santana, L. A. De Faria, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3578.
- ¹⁹ J. M. Hu, J. Q. Zhang, Ch. N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* 29 (2004) 791.
- ²⁰ V. V. Kuznetsov, S. A. Chepeleva, M. M. Goldin, V. N. Kudryavtsev, V. N. Fateev, A. G. Volkov, *Russian J. of Electrochem* 41(9) (2005) 933.
- ²¹ S. Fierro, T. Nagel, H. Baltruschat, Ch. Comninellis, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 1969.
- ²² M. P. Gurrola, D. S. Torres-Amaya, I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres y L.G. Arriaga-Hurtado Extenso 134, Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 31 Mayo – 5 junio de 2009, Puerto Vallarta, Jal, Mex.
- ²³ C. A. Ramos-Velasco, S. M. Durón-Torres, P. Ibarra-Castro, Artículo en Extenso 58, Memorias del XXIII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Ensenada B.C., México (2008).
- ²⁴ C. A. Ramos-Velasco, M. Galván-Valencia, S. M. Durón-Torres, *ECS Transactions* 15 (1) (2008) 17.
- ²⁵ S. L. Gojković, S. K. Zečević, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3713.