

Pd-Ni 2:1 como electrocatalizador para la RRO obtenido por aleado mecánico

Suárez Sánchez Erik Eduardo, Ezeta Mejía Araceli*, Romero Hernández Adrián, Arce Estrada Elsa Miriam

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Dpto. de Metalurgia y Materiales. UPALM. Ed. Ciudad de México. C.P. 07830, México.

*Autor para correspondencia: araceliezeta@gmail.com

Recibido:

1/junio/2018

Aceptado:

16/julio/2018

Palabras clave:

Aleado mecánico,
Electrocatalizadores
nanoestructurados,
RRO

Keywords:

Mechanical alloying,
Nanostructured
electrocatalysts,
ORR

RESUMEN

Se sintetizó por aleado mecánico al electrocatalizador Pd-Ni 2:1 durante 30 horas de molienda, obteniéndose la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}, caracterizada estructural y morfológicamente por DRX, MEB y MET, observándose que posee cristalitas entre 6 y 13 nm formando partículas de 0.1 a 0.7 μm y aglomerados de partículas entre 0.5 y 1.5 μm . La actividad electrocatalítica del material hacia la RRO, se evaluó por la técnica de electrodo disco rotatorio en una solución 0.5 M de H₂SO₄, obteniéndose una transferencia multielectrónica global de 4e⁻ para la formación de agua. Del análisis convencional de Tafel se determinó un orden de reacción de ~ 1 y los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel de -131.9 mV dec⁻¹, coeficiente de actividad de 0.45 y corriente de intercambio de 1.19×10^{-7} mA cm⁻². Por lo anterior, la aleación de Pd-Ni obtenida, puede ser una opción viable como electrocatalizador para el cátodo de una celda de combustible.

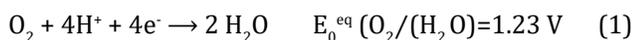
ABSTRACT

Pd-Ni 2:1 electrocatalyst was synthesized by high energy mechanical alloying at 30 hours of milling, obtaining Ni_{0.525}Pd_{0.475} alloy; structurally and morphologically characterized by XRD, SEM and TEM, observing crystallites between 6-13 nm, forming particles from 0.1 to 0.7 μm and agglomerates between 0.5 and 1.5 μm . The electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction was evaluated by the rotating disc electrode technique in a 0.5 M H₂SO₄, obtaining a global multielectronic transfer of 4e⁻ for the water formation. From the Tafel analysis was determinate a reaction order of ~ 1 and kinetic parameters such as, Tafel slope of -131.9 mV dec⁻¹, activity coefficient of 0.45 and exchange current of 1.19×10^{-7} mA cm⁻². So that the Pd-Ni alloy obtained, may be a viable option as an electrocatalyst for the cathode of fuel cells.

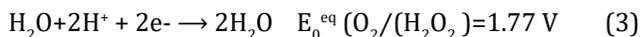
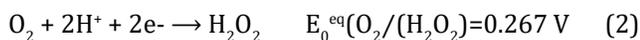
Introducción

Los importantes desarrollos que se han dado en las tecnologías de las celdas de combustible (CsC) en años recientes se deben principalmente a las fluctuaciones en los precios del petróleo y a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero ya que una CC es un dispositivo electroquímico que convierte continuamente la energía química de un agente reductor y un oxidante a energía eléctrica verde, obteniéndose como subproducto agua. En el ánodo de la CC, se produce la reacción de oxidación del combustible, mientras que en el cátodo, ocurre la reacción de reducción del oxígeno (RRO) que es la reacción que limita el proceso global, es decir, es la que impone las condiciones de trabajo en la celda, posee un mecanismo de reacción muy complejo y controversial que puede seguir dos vías, la directa que es por transferencia de 4 e⁻ para la reducción de O₂ a H₂O y la indirecta que es la de 2 e⁻ en la cual el O₂ se reduce a peróxido de hidrógeno H₂O₂ y posteriormente a agua.

Vía directa:



Vía indirecta:



Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o indirecta, la vía de cuatro electrones parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como Pt, Pd, Ag y Ru, complejos de Cu, macrociclos y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros (Shukla y Raman, 2003). Por el contrario, la ruta indirecta es la predominante en la reducción sobre diferentes tipos de carbón, metales como el oro, el mercurio y en óxidos metálicos de cobalto y níquel (Sena et al., 1993; Pérez et al., 1994; Calegario et al., 1996, Pérez et al., 1998a; Pérez et al., 1998 b). Energéticamente la vía de 4 electrones es preferible.

Otra característica importante es que su cinética es muy lenta por lo que la reducción completa del oxígeno es todavía el principal problema de los electrocatalizadores actuales causando que la eficiencia energética de las celdas sea limitada (Kirubakaran et al., 2009; Wu et al., 2008; Zhang et al., 2006; Cheng et al., 2007; Kamarudin et al., 2013; Yuan, 2010; Lavacchi et al., 2014). Actualmente los electrocatalizadores basados en Pt, considerado el mejor electrocatalizador para esta reacción, son demasiados

costosos para la fabricación celdas comercialmente viables, una amplia investigación en las últimas décadas se ha centrado en el desarrollo de electrocatalizadores alternativos que incluyen metales nobles y aleaciones, materiales de carbono y nanopartículas de metales de transición (Shao, 2013) con ciertas características tales como, estabilidad, ser viables desde el punto de vista económico para su uso en mayor escala, poseer factores estructurales específicos como el tamaño nanométrico de sus partículas ya que debido a la gran área activa que presentan, muestran un alto desempeño. Uno de los métodos de síntesis para obtener electrocatalizadores nanoestructurados y con las características adecuadas, es el Aleado mecánico (AM), que aprovecha el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas en un mezclado de alta energía, obteniéndose un material de tamaño nanométrico (siendo el tamaño dependiente del tiempo de molienda), uniforme (polvos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300°C), además, permite obtener, grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa (Schouwstra y Kinloch, 2000; Denis et al., 1999). En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru (Denis et al., 1999; Denis et al., 2000) y Pd-Co y Pd-Ni (Ezeta et al., 2017) y electrocatalizadores para la RRO de RuFe (Sotelo et al., 2007) Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} (González et al., 2008), CoNi (García et al., 2007), Ru-Se y RuMo (Ezeta et al., 2012) y RuSeMo y RuSnMo (Ezeta et al., 2013) con buena respuesta electrocatalítica. En este trabajo se reporta la síntesis y evaluación hacia la RRO del electrocatalizador Pd-Ni 2:1, sintetizado por AM a 30 h de molienda, eligiendo al Pd como metal base debido a que es considerado como el segundo mejor material para la RRO ya que promueve la transferencia de 4 e⁻ y su mecanismo tiene que ver con efectos electrónicos (Lee et al., 2006; Wang y Balbuena, 2005; Guo et al., 2005), comprobándose que por AM se obtuvo material electrocatalítico nanoestructurado con aceptable actividad hacia la RRO y que la presencia de Pd favoreció la ruta por vía directa ó de 4 e⁻ para la reducción de O₂ a H₂O.

Metodología

Síntesis de electrocatalizadores

Para la síntesis se emplearon polvos de Pd y Ni con tamaños de orden micrométrico y con una pureza de 99.99 %. La síntesis se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex a 1200 rpm y a una velocidad de 5 ms⁻¹. Se empleó un contenedor de acero grado herramienta y bolas de zirconia como medio de molienda con tamaños

de 3/8" y 3/16". La relación de polvos Pd-Ni fue de 2:1 y la relación bolas/polvos de 4:1. Se empleó alcohol isopropílico como agente de control de procesos (PCA) y la carga de polvos, bolas y PCA se hizo dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte de argón. El tiempo de molienda fue de 30 horas.

Caracterización estructural y morfológica

Por medio de Difracción de Rayos X (DRX) se identificaron las fases presente, tamaño de cristalita y estructura cristalina en los materiales, utilizando un difractor marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) con un monocromador de cuarzo y una radiación Cu K α con longitud de onda $\lambda = 1.54056$ nm operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo de 20 a 100° con una velocidad de 2° min⁻¹.

La morfología de los electrocatalizadores sintetizados, se determinó por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer) y para corroborar el tamaño de las cristalitas del material sintetizado, se empleó Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) utilizando un JEM-ARM200F.

Evaluación electroquímica

Los electrodos de trabajo (ET) se prepararon a partir de la tinta del electrocatalizador con carbón Vulcan como conductor eléctrico, Nafion ® (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) como soporte y etanol como diluyente. La tinta se metió a ultrasonido por 60 minutos hasta formar una suspensión homogénea y se depositó sobre un disco de carbón vítreo embebido dentro de un cilindro de teflón, formando una película delgada y homogénea que se dejó secar durante 24 hrs. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos: trabajo (electrocatalizador a estudiar depositado como capa fina de la tinta sobre carbón vítreo), electrodo de referencia de Ag/AgCl en una disolución 3.0 M de KCl (todos los potenciales en este trabajo son referidos a este electrodo) y como electrodo auxiliar, alambre de Pt. El electrodo de referencia se colocó en un capilar de Luggin para separarlo del electrolito conductor. El electrolito empleado en todo el estudio fue 0.5 M H₂SO₄.

Los electrodos modificados pasaron por una etapa de limpieza mediante voltamperometría cíclica (VC) durante 10 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mVs⁻¹

en un intervalo de potencial a partir del potencial a circuito abierto (OCP) a -0.3 V en sentido catódico y hasta 1 V en sentido anódico en una disolución saturada de N₂ en 0.5 M de H₂SO₄. Posteriormente, una VC durante 3 ciclos a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹ en la misma disolución de la limpieza y en el mismo intervalo de potencial. Para determinar la actividad electrocatalítica de los compuestos sintetizados a través de los parámetros cinéticos de la RRO, se empleó la técnica hidrodinámica de electrodo disco rotatorio (EDR) por medio de una voltametría lineal, en un intervalo de potencial de 0.6 a 0.0 V 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. La disolución empleada fue 0.5 M H₂SO₄ saturada con oxígeno, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto y a temperatura ambiente.

Resultados y discusión

Caracterización estructural y morfológica

La Figura 1 muestra el espectro de difracción de Rayos X del electrocatalizador Pd-Ni a 0 y 30 horas de molienda. A 0 horas, se observan picos bien definidos que corresponden a las fases puras de cada elemento. A 30 horas, se observa la aparición de picos nuevos que corresponden a la formación de la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}. También se observan picos que corresponden a ZrO₂, procedente del desgaste del medio de molienda. Se observa un ensanchamiento y disminución de la intensidad de las señales respecto a los picos a 0 hrs. de molienda, lo cual está asociado a la disminución en el tamaño de partícula hasta ordenes nanométricos.

El tamaño de las cristalitas se determinó por medio del método de Scherrer que consiste en determinar el ensanchamiento de los picos de intensidad máximos obtenidos por DRX y medir el ancho a la mitad de la altura de los picos de difracción obtenidos y aplicar la ecuación (4), (Cullity, 1978).

$$t = 0.9\lambda / (B \cos\theta_b) \quad (4)$$

Donde: λ es la longitud de onda de los rayos X, B es el ancho medio del pico máximo en radianes, θ_b es el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción y t es el tamaño medio del cristal. Los tamaños de cristalita para los 2 electrocatalizadores sintetizados, se presentan en la Tabla 1.

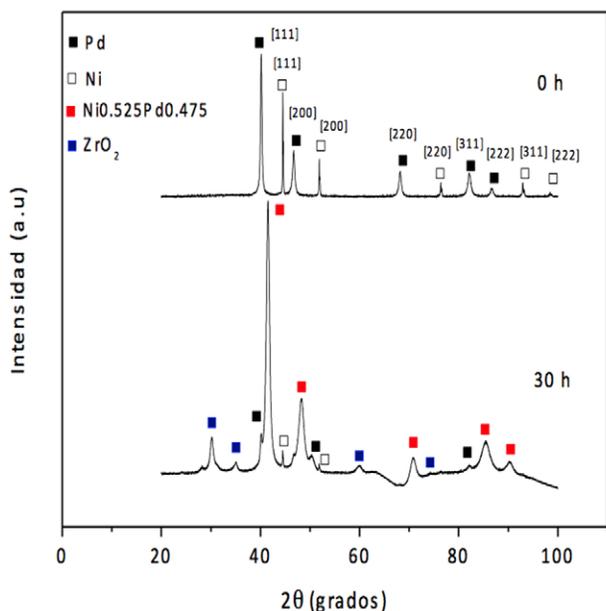


Figura 1. Patron de DRX a 0 y 30 hrs. de molienda del electrocatalizador Pd-Ni.

En la Figura 2, se presentan las micrográficas a 5000X obtenidas por MEB para el electrocatalizador sintetizado, observándose la formación de capas planas, laminillas o estructuras lamelares, características del AM así como partículas dispersas y aglomerados de partículas con morfologías irregulares (Suryanarayana, 2001). Los tamaños de partícula y aglomerados se muestran en la Tabla 1.

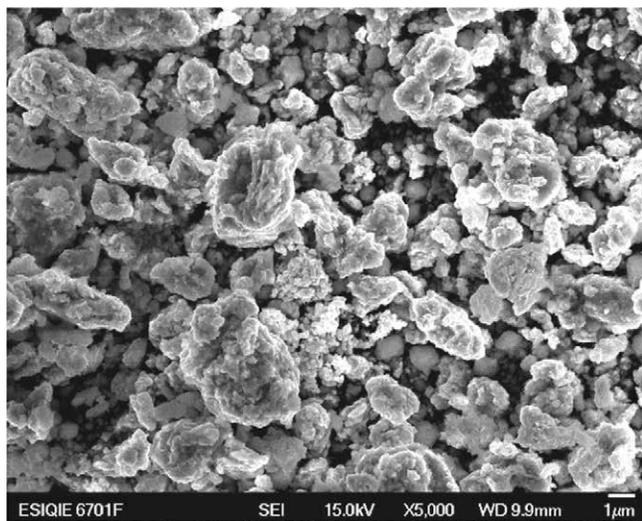


Figura 2. Micrografía del electrocatalizador Pd-Ni a 30 horas de molienda, obtenida por MEB.

A partir del análisis por MET, se corroboró que el tamaño de las cristalitas de electrocatalizador sintetizado, se encuentran entre 2 y 20 nm, observándose en la Figura

3, la micrografía de Pd-Ru 2:1, en donde claramente se pueden ver los diferentes planos cristalográficos que delimitan a cada una de las cristalitas, comprobando con esto, el tamaño obtenido por la ecuación de Scherrer a partir del análisis de DRX.

Tabla 1. Fases presentes, tamaño de cristalita obtenida mediante la Ecuación de Scherrer [Cullity, 1978], tamaño de partícula y de aglomerados obtenidos por MEB, de los electrocatalizadores sintetizados.

Sistema	Fases	Tamaño de cristalita (nm)	Tamaño de partícula (µm)	Tamaño de aglomerado (µm)
Pd-Ni 2:1	Ni0.525Pd0.475	6-13	0.1-0.7	0.5-1.5
	ZrO ₂	1-13	-	-

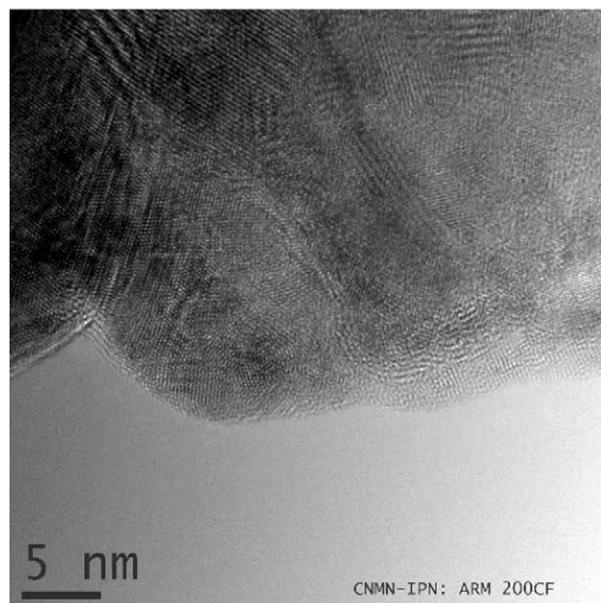


Figura 3. Micrografía del electrocatalizador Pd-Ni a 30 horas de molienda, obtenida por MET.

Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica inicia con la activación del electrodo por medio de VC con el objetivo de reestructurar la superficie a escala atómica estabilizando e incrementando las propiedades electrocatalíticas del material, así como para eliminar las impurezas adsorbidas en la superficie de los electrodos. En la Figura 4, se presentan la VC de Pd-Ni 2:1 en 0.5 M H₂SO₄, observándose los picos de oxidación y reducción característicos de Pd.

La Figura 5 muestra las curvas de polarización para la RRO del electrocatalizador Pd-Ni 2.1 a diferentes velocidades

de rotación, observándose que a bajos sobrepotenciales, el proceso está controlado por transferencia de carga y es independiente de la velocidad de rotación y a altos sobrepotenciales, se observa un control por transporte de masa. La presencia de corrientes cuasidifusionales se observan en el intervalo de 0.3 a 0 V y un control mixto entre 0.45 y 0.3 V. Las zonas cinética y difusional están bien definidas, por lo que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo de manera más eficiente.

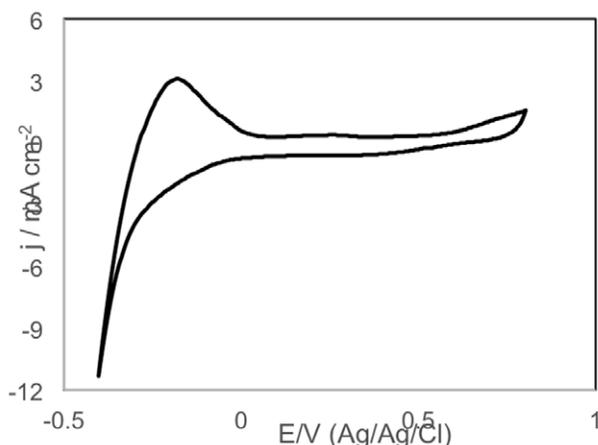


Figura 4. VC del electrocatalizador Pd-Ni en una disolución 0.5 M H₂SO₄ a una velocidad de barrido (v) de 100 mV s⁻¹.

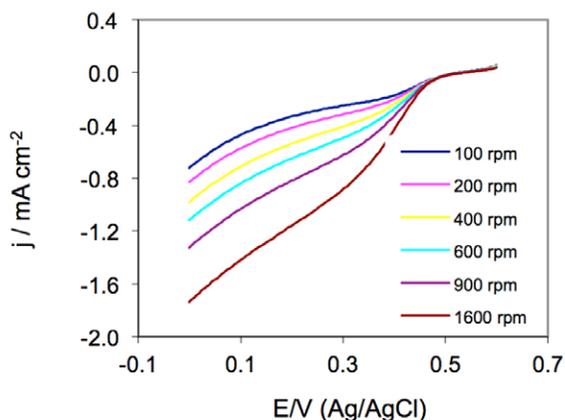


Figura 5. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Pd-Ni en 0.5 M H₂SO₄ y $v = 5$ mV s⁻¹

A partir de las curvas de polarización es posible calcular los parámetros cinéticos. Para conocer la transferencia electrónica, se construyeron las gráficas de Koutecky-Levich, graficando el inverso de la densidad de corriente (j^{-1}) en función del inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$). En la Figura 6, se presenta la gráfica de Koutecky-Levich para el electrocatalizador estudiado.

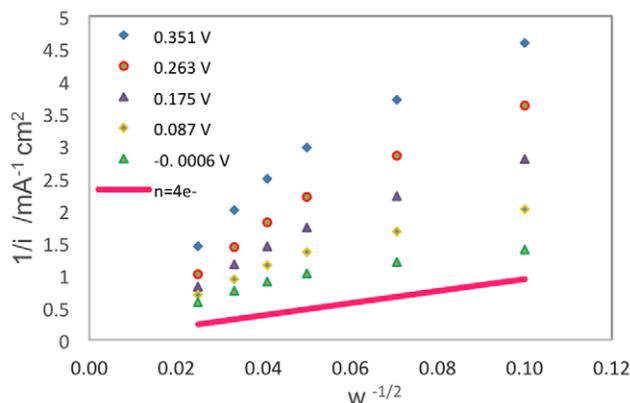


Figura 6. Diagramas de Koutecky Levich obtenidos de las curvas de polarización catódica del Pd-Ni.

De este gráfico y calculando el número de electrones transferidos, se establece que por la relación de Pd en su composición, llevan a cabo una transferencia que tiende a 4 e⁻, según la reacción: O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂, porque Pd sigue la ruta directa de transferencia de 4 e⁻ para la RRO.

La determinación de los parámetros cinéticos como coeficiente de transferencia (α), pendiente de Tafel (b) y corriente de intercambio (j_0), se llevó a cabo realizando las correcciones a la corriente total por transferencia de masa, a partir de las gráficas de Tafel. En la Figura 7, se muestra la pendiente de Tafel corregidas (bajo campo) por transporte de masa.

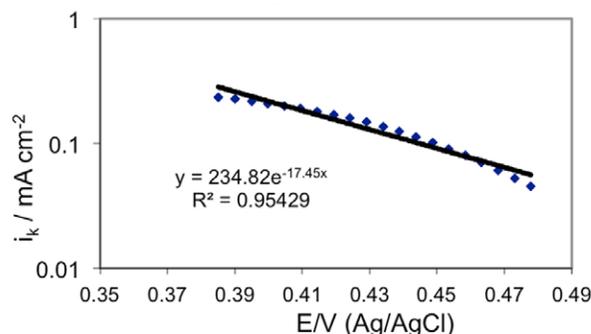


Figura 7. Pendientes de Tafel para Pd-Ni en la zona de bajo campo.

El orden de reacción se determinó a partir de la ecuación 5:

$$\log i = m \log (1-i/i_p) \quad (5)$$

donde: m es el orden de reacción determinada de la pendiente de la recta al graficar $\log i$ vs los $(1-i_p)$ a un potencial determinado y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de potencial elegidos fueron de la zona mixta, porque al elegir valores cercanos

a i_L se pierde la precisión del método. El orden de reacción para Pd-Ni tiende a uno.

En la tabla 2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO para Pd-Ni, incluyendo, el orden de reacción, los valores de potenciales a circuito abierto y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.23 V/ENH a 25°C). Para que un material se considere un buen electrocatalizador para la RRO, debe tener una pendiente de Tafel (b) a bajo campo de alrededor de 120 mV dec⁻¹ que corresponde a la pendiente de Tafel del Pt a bajo campo 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.

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con el electrocatalizadores de Pd-Ni en 0.5 M H₂SO₄.

Electrocatalizador	Pd-Ni 2:1
OCP (V / ENH)	0.82
- b (mV dec ⁻¹)	131.9
α	0.45
j_o (mA cm ⁻²)	1.19×10^{-7}
n	~ 4
η	0.41
Orden de reacción	1.1

Las características estructurales de un electrocatalizador son determinantes para una buena actividad catalítica hacia cualquier reacción electroquímica. En este trabajo se observa que los tamaños de cristalita son menores a 15 nm generando una importante aglomeración de partículas y una pequeña o nula dispersión de éstas, características derivadas del método de síntesis y que resultan ser indeseables en electrocatalisis, sin embargo, a pesar de estos inconvenientes, la actividad electrocatalítica del Pd-Ni 2:1 obtenido por AM a 30 h de molienda, se considera aceptable al comparar los parámetros cinéticos y la densidad de corriente con los obtenidos para Pt que es el mejor catalizador para la RRO, por lo que se puede corroborar que el método de síntesis, permite obtener electrocatalizadores nanoestructurados con una aceptable actividad hacia la RRO y con la ventaja de obtener gran cantidad de material electrocatalítico, característica que hace atractivo a este método de síntesis.

Conclusiones

Por aleado mecánico es posible obtener Pd-Ni como electrocatalizador con cristalitas de tamaño nanométrico, partículas aglomeradas y partículas dispersas con

morfología irregular y con una estructura lamelar. A 30 horas de molienda, se forman la aleación Ni_{0.525}Pd_{0.475}.

Pd-Ni 2:1, presentan un orden de reacción de 1 aproximadamente, respecto a la RRO, en medio ácido y una transferencia multielectrónica global de aproximadamente 4 e⁻ (ruta directa) para la formación de agua, debido a la mayor concentración de Pd en el sistema.

A partir de los parámetros cinéticos obtenidos, se puede establecer que el electrocatalizador Pd-Ni 2:1, presenta una actividad catalítica aceptable hacia la RRO en medio ácido y a temperatura ambiente.

Referencias

Calegaro M.L., Pérez J., Tanaka A.A., Ticianelli E.A., González E.R., (1996). Study of oxygen reduction reaction in sulfuric acid on thin porous electrodes composed of carbon and platinum. *Denki Kagaku*. 64:436-442.

Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D. Shen, J., (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, 165(2):739-756.

Cullity B.D., (1978). Elements of X-Ray Difracción. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. 101.

Denis M., Goverec P., Guay D., Dodelet J., Schulz R., (2000). Improvement of the high energy ball-milling preparation procedure of CO tolerant Pt and Ru containing catalysts for polymer electrolyte fuel cells. *J. App. Electrochem.*, 30:1243-1253.

Denis M., Lalande G., Guay D., Dodelet J., Schulz R., (1999). High energy ball-milled Pt and Pt-Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells and their tolerance to CO. *J. App. Electrochem.*, 29:951-960.

Ezeta Mejía A., Montes de Oca Yemha M.G., Arce Estrada E-M., Romero Romo M., Palomar Pardavé M., (2017). Nanostructured Catalysts Synthesized by High Energy Mechanical Alloying for Formic Acid Electrochemical Oxidation. *Electrocatalysis*, 8:472-479.

Ezeta-Mejia A., Mora Hernandez J.M., Hallen-Lopez J.M., Arce Estrada E.M., (2013). Exploration of Trimetallic Nanoparticles as Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *International Journal of Electrochemical Science*, 8-2:2044-2055.

- Ezeta-Mejía A., Solorza-Feria O., Dorantes Rosales H.J., Arce Estrada E.M., (2012). Electrochemical Properties of Bimetallic Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction. *International Journal of Electrochemical Science*, 7-9:8940-8957.
- García Contreras M.A., Fernández Valverde S.M., Vargas García J.R., (2007). Oxygen reduction reaction on cobalt-nickel alloys prepared by mechanical alloying. *J. Alloys and Compounds*, 434-435:522-524.
- González Huerta R.G., Pierna A.R., Solorza Feria O., (2008). Kinetic Study of Oxygen Reduction Reaction on an Amorphous Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} Catalyst in Acid Media. *J. New Mater Electrochem, Syst.*, 11:63-70.
- Guo J.W., Zhao T.S., Prabhuram J., Wong C.W., (2005). Preparation and the physical/electrochemical properties of a Pt/C nanocatalyst stabilized by citric acid for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochim. Acta*, 50:1973-1983.
- Kamarudin, M. Z. F., Kamarudin, S. K., Masdar, M.S., Daud, W.R.W., (2013). Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22):9438-9453.
- Kirubakaran, A., Jain, S., Nema, R.K., (2009). A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, 13(9):2430-2440.
- Lavacchi, A., Miller, H., Vizza, F., (2014). Nanotechnology in electrocatalysis for energy. Ed. Dordrecht: Springer, New York, p.25-61
- Pérez J., González E.R., Ticianelli E.A., (1998a) Impedance studies of the oxygen reduction on thin porous coating rotating platinum electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 145:2307-2313.
- Pérez J., González E.R., Ticianelli E.A., (1998b). Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes. *Electrochim Acta.*, 44:1329-1339.
- Pérez J., Tanaka A.A., González E.R., Ticianelli E.A., González E.R., (1994). Application of the Flooded-Agglomerate Model to Study Oxygen Reduction on Thin Porous Coating Rotating Disk Electrode. *J. Electrochem Soc.*, 141:431-436.
- Schouwstra R.P., Kinloch E.D., (2000). *Platinum Metals Rev.*, 44(1):33-37.
- Sena D.R., Ticianelli E.A., González E.R., (1993). Characterization of the limiting structural effects on the electrochemical behavior of porous gas diffusion electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 357:225-236.
- Shao, M., (2013). *Electrocatalysis in fuel cells: A non and low platinum approach*. 1ª edición. Ed. Dordrecht: Springer London.
- Shukla A.K., Raman R.K., (2003). Methanol-resistant oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Ann. Rev. Mat. Res.*, 33:155-168.
- Sotelo Mazón P., González Huerta R.G., Cabañas Moreno J.G., Solorza Feria O., (2007). Mechanically milled RuFe electrocatalyst for oxygen reduction in acid media. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2:523-533.
- Suryanarayana A., (2001). *Progress in Materials Science*, 4:1.
- Wang Y.X., Balbuena P.B., (2005). Design of oxygen reduction bimetallic catalysts: ab-initio-derived thermodynamic guidelines. *J. Phys. Chem.*, B109:18902-18906.
- Wu, S., Wu, J., Yuan, X. Z., Martin, J. J., Wang, H., Zhang, J. Merida, W., (2008). A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184(1):104-119.
- Yuan, X., (2010;2009;). Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. Capítulo 3. Ed. Springer Verlag, p.139-192.
- Zhang, J., Zhang, J., Xie, Z., Tang, Y., Song, D., Song, C. Holdcroft, S., (2006). High temperature PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2):872-891.