

PREPARACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES DE ORO SOBRE TELA DE CARBONO PARA SU USO EN CELDAS DE COMBUSTIBLES

PREPARATION OF GOLD ELECTROCATALYSTS ON CARBON CLOTH FOR USE IN FUEL CELLS

Daiana F. Reartes¹, Ana S. Fuentes¹, Héctor J. Fasoli²

(1) Laboratorio de Electroquímica Básica y Aplicada (LEByA)–CEFyEN–Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca (FACEN, UNCA), Máximo Victoria 47 – San Fernando del Valle de Catamarca, 4700 Catamarca - Argentina

(2) Facultad de Ingeniería del Ejército, Universidad de la Defensa Nacional (FIE, UNDEF), Cabildo 15, Ciudad de Buenos Aires – Argentina
(e-mail: daireartes@gmail.com)

Recibido: 14/12/2019 - Evaluado: 20/01/2020 - Aceptado: 03/03/2020

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de la deposición en forma espontánea de nanopartículas de Au sobre tela de carbono activado (TCA). La preparación de electrocatalizadores para celdas de combustibles se realizó mediante técnicas de reducción autocatalíticas utilizando como solución precursora HAuCl_4 . Se comprobó que el sustrato ofrece una fácil manipulación en su aplicación. La heterogeneidad fisicoquímica inherente al sustrato influye en el proceso de activación permitiendo una eficiente deposición de Au. Los resultados obtenidos a través de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la caracterización electroquímica permiten determinar que la técnica de deposición de Au sobre TCA tiene características diferentes comparadas con la electrodeposición tradicional en una superficie plana. De esta manera, se confirma que la deposición de metales sobre un electrodo de TCA proporciona una técnica sencilla y versátil para diseñar un conjunto membrana-electrodo (EMA, por *Electrode Membrane Assembly*).

ABSTRACT

In this work we present the results obtained from the spontaneous deposition of Au nanoparticles on activated carbon cloth (CCA). The preparation of electrocatalysts for fuel cells was performed by autocatalytic reduction techniques using HAuCl_4 as precursor solution. The substrate was found to offer easy handling in its application. The inherent physicochemical heterogeneity of the substrate influences the activation process allowing an efficient Au deposition. The results obtained through Scanning Electron Microscopy (SEM) and electrochemical characterization allow to determine that the technique of Au deposition on CCA has different characteristics compared to the traditional electrodeposition on a flat surface. Therefore, it is confirmed that metal deposition on a TCA electrode provides a simple and versatile technique to design a membrane electrode assembly (AEM).

Palabras clave: nanopartículas, sustratos carbonosos, autodeposición, celdas de combustibles

Keywords: nanoparticles, carbonaceous substrates, self-deposition, fuel cells

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de fuentes de energías ambientalmente amigables y rentables, con respecto a las fuentes energéticas convencionales, crece de manera continua y ya es algo certero que las futuras generaciones de energías serán diferentes. Una de las tantas innovaciones alcanzadas son las celdas de combustible (CC), que gracias a los avances tecnológicos descubiertos hace relativamente poco tiempo, las hicieron viables para poder producir energía de forma eficiente y menos contaminante. Los desarrollos tecnológicos de estas CC están orientados a obtener CC comercialmente competitivas buscando el aumento de potencia (mayor eficiencia), la disminución de costos y de peso (Posso, 2002).

En principio, las celdas de combustible (CC) funcionan de manera similar a una batería. Su funcionamiento está basado en las reacciones electroquímicas entre un combustible, el hidrogeno, y un oxidante, el oxígeno del aire, sin ningún ciclo de combustión intermedio, es decir produce energía en forma de electricidad (Domínguez, 2002). En la práctica, la corrosión y la degradación de los materiales y componentes de la CC limitan su vida útil. La manera de operar es mediante una celda electroquímica que consiste en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrólito. El O₂ proveniente del aire pasa sobre un electrodo y el H₂ pasa sobre el otro. Al final de este proceso se produce agua pura, corriente eléctrica y calor que es utilizado como energía térmica. Entre los electrodos se genera una diferencia de potencial, y de acuerdo a la resistencia interna de la pila se obtiene una corriente eléctrica que a diferencia de lo que ocurre en pilas o baterías convencionales, se puede mantener en funcionamiento, mediante el suministro de los reactivos desde el exterior al sistema electroquímico (Villagomez *et al.*, 2017).

Sin embargo, su uso generalizado y la comercialización de las CC requerirán mejoras en la vida útil y durabilidad, factores que también están directamente relacionados con los costos generales, convirtiéndose en barreras importante para su futura comercialización. Un aspecto importante a considerar es realizar mejoras en la actividad catalítica de los metales que se utilizan como electrodos en estas celdas, aumentando su área activa, debido a que de esta manera se disminuiría su costo y aumentaría su eficiencia. Los electrodos metálicos muestran gran afinidad hacia los procesos de electroadsorción de hidrógeno y oxígeno en soluciones ácidas, por lo que es posible su caracterización por técnicas electroquímicas. Este proceso involucra la formación de una nueva fase sobre el sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas (Li & Lin, 2007).

Si bien esta condición es común en todas las tecnologías de celdas de combustibles a hidrogeno existentes, este trabajo se concentra en las pilas con membrana de intercambio protónico (PEM, proton- exchange membrane) por constituir nuestra línea de trabajo desde ya muchos años (Franco *et al.*, 2010; Napoli *et al.*, 2013) y por tener la ventaja de trabajar a temperaturas próximas al ambiente con y aun a temperaturas muy bajas. (Cabezas *et al.*, 2017)

En este sentido, para las pilas PEM los electrodos con materiales nanométricos han mostrado un alto desempeño para la reducción de oxígeno y esta actividad depende no solo del tamaño de las partículas, sino de la naturaleza del soporte y de los métodos de preparación. La síntesis y caracterización de nuevos materiales, con alta actividad catalítica y selectiva para la reducción de oxígeno, han merecido una gran atención en las últimas décadas (Lefevre & Dodelet, 2003; Majlan *et al.*, 2018).

En esta contribución se realiza la deposición autocatalítica, que es conocida también con su terminología en inglés *electroless*, la cual permite obtener recubrimientos similares a los galvánicos sin el empleo de una fuente de corriente externa. La deposición sin corriente eléctrica es un proceso electroquímico que no requiere electrodos ya que la superficie de las piezas a recubrir se activa para que catalice la deposición de un metal mediante una reacción electroquímica (Djokić, 2002).

MATERIALES Y METODOS

El sustrato carbonoso con que se trabajó fue tela de carbono AvCarb 1071 HCB (TC), adquirida a FuelCell Store. La TC se funcionalizó por sonicación en una solución de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 3:1 por 15 minutos utilizando un baño limpiador ultrasónico Branson (Bransonic 2200), operando a 50 kHz. Para la síntesis de las nanoestructuras de Au se empleó la técnica de deposición autocatalítica a circuito abierto (Juarez *et al.*, 2014), partiendo de solución 10 mM HAuCl_4 (E. Merck, Schurcharadt) en HCl 0,1M, ajustando la solución a pH 2,6. Esta técnica se aplicó durante 60, 90 y 120 minutos. Una vez preparado, el electrodo de trabajo fue retirado de la solución de depósito y enjuagado tres veces con agua Milli-Q para asegurar la eliminación del exceso de solución reaccionante.

Con el propósito de analizar y caracterizar las nanopartículas (NP) obtenidas se utilizó voltamperometría cíclica ya que permite estudiar procesos que ocurren en el sistema como los de oxidación, adsorción y la interacción sustrato-medio (Becker & Breiter, 1956; Santos & Schmikler, 2010). Por su parte la microscopía electrónica proporciona información morfológica de materiales a escala nanométrica. Este aspecto hizo que las técnicas de microscopía de alta resolución sean indispensables en la caracterización de electrodos a esta escala. Estas dos técnicas se emplearon para estudiar comparativamente las muestras de TC sin funcionalizar, la tela de carbono activada por funcionalización (TCA) y de los depósitos de oro sobre los sustratos (Au/TCA) en las diferentes etapas del desarrollo de los electrocatalizadores.

La caracterización electroquímica de la TC, TCA y Au/TCA se llevó a cabo por medio de voltamperometría cíclica (VC) a 25 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Se empleó un equipo Metrohm-Autolab B.V, utilizándose una celda de tres electrodos especialmente diseñada y construida en nuestro laboratorio para realizar este tipo de mediciones. El sistema de tres electrodos lo constituye un electrodo de referencia de calomel (0,244 vs ENH), un contraelectrodo de platino de alta pureza y los electrodos de trabajo (TC, TCA y Au/TCA). Los electrodos de trabajo se lavaron varias veces con agua ultra pura (18 M Ω cm) para lograr una superficie limpia. Las medidas electroquímicas de los depósitos han sido realizadas previa eliminación del oxígeno disuelto, mediante el burbujeo de nitrógeno durante unos 20 minutos, utilizando como electrolitos H_2SO_4 0,5 M (preparada a partir del ácido concentrado Beker Analyzed – ACS. Reagent). Se realizaron voltamperometrías con un barrido cíclico en el intervalo de potencial entre $-0,2 < E/V < 1,5$ vs calomel (ECS). Las mediciones de VC se iniciaron a partir de 0,18 V vs ECS en dirección de barrido hacia potenciales (E) negativos, trabajándose siempre a una velocidad de barrido de 0,100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, y a una temperatura de 25 °C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

En una segunda etapa los sistemas obtenidos se caracterizaron a través de la Microscopía Electrónica de barrido SEM FEG/CARL ZEISS-Sigma y además se realizó Microsonda de electrones/Microanálisis de Rayos X Dispersivos en Energía (EPMA/EDS), ya que con esta técnica es posible cuantificar los elementos presentes si su concentración es mayor que el 1%. Este análisis da un resultado semi-cuantitativo de los componentes presentes.

Por último, también se caracterizó Au policristalino en las mismas condiciones de trabajo para luego utilizarlo como control o referencia para la comparación de los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio electroquímico

En la Figura 1 se presentan las curvas voltamperométricas registradas a 0,100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en solución de H_2SO_4 0,5M correspondientes a las deposiciones de la TC, TCA y Au/TCA. La dirección de barrido es en sentido anódico. Luego de 5 ciclos el sistema se estabiliza y no se observan diferencias con ciclos sucesivos. La respuesta I vs V (corriente vs potencial) correspondiente al electrodo de TC sin funcionalizar utilizado como sustrato es la típica de un proceso interfacial pseudo capacitivo (Guo *et al.*, 2018), siendo las corrientes observadas mucho menores que las correspondientes a electrodos TCA y Au/TCA.

En la Figura 2 se observa las respuestas voltamperométricas de los de posiciones de Au sobre la TCA a diferentes tiempos de deposición. También se observa en la misma figura el VC de un electrodo de Au policristalino, el cual fue medido en las mismas condiciones de trabajo con el fin de comparar con los electrodos obtenidos. La presencia de nanopartículas de Au (NPAu) depositado sobre la superficie de TCA modifica el perfil electroquímico exhibiendo un aumento de corriente catódica (Figura 2). En los electrodos con tiempos de inmersión de 60 min y 90 min el proceso comienza alrededor de 0,08 V, mientras que a tiempos de inmersión 120 min estos procesos comienzan alrededor de -0,04 V. El voltamograma obtenido para el electrodo policristalino de Au muestra que la corriente asociada al desprendimiento de hidrógeno se encuentra a potenciales más negativos que las deposiciones de NPAu sobre TCA. Esto podría deberse a la presencia del carbono propio del sustrato, modificando el perfil voltamperométrico en la región catódica.

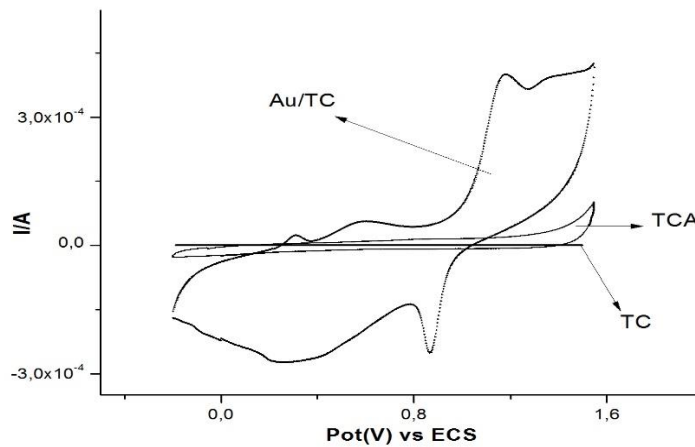


Fig. 1: Voltamperometría Cíclica de Tela de Carbono (TC), Tela de carbono activada (TCA) y deposición de Au sobre Tela de carbono activada (Au/TCA) en H_2SO_4 0,5 M – $u= 0,100mV.s^{-1}$

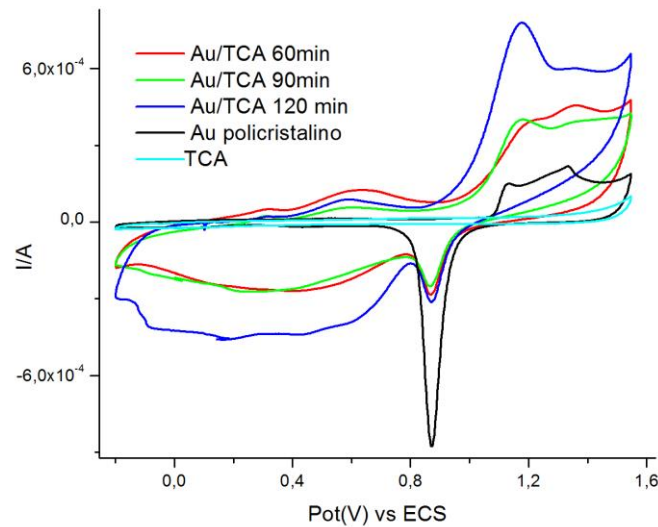


Fig. 2: Respuesta voltamperométrica de Au/TCA a diferentes tiempos de deposición, Au policristalino y TCA en H_2SO_4 0,5 M – $u =0,100 mV.s^{-1}$

Entre los potenciales $0,80 < E/V < 1,4$ vs ECS ($0,244$ vs ENH) en el caso del electrodo policristalino de Au se observa que la corriente asociada a la formación de óxido aumenta marcadamente; esta respuesta voltamperométrica es más intensa en las deposiciones de Au/TCA a diferentes tiempos. También se observa a tiempo de deposición de 60 min tres picos de la formación del óxido semejante a las del Au policristalino. En el tiempo de deposición de 90 y 120 minutos se observan solo dos curvas semejantes entre sí. En la zona de corriente catódica a potenciales de $0,70$ V del Au policristalino se observa un pico característico debido a la reducción del óxido formado. En los electrodos obtenidos la intensidad es menor y presenta un pequeño desplazamiento, el cuál puede deberse al comportamiento de la TC frente a la solución electrolítica. Al comparar las regiones de adsorción y desorción de las especies oxigenadas con el electrodo de Au policristalino, se observa que se corresponden en el mismo intervalo de potencial, por lo que se podría corroborar la deposición de Au sobre TCA. Estos resultados se asemejan a los obtenidos por Al-Akraa *et al.* (2017), cuando modificaron electrodos de carbono vítreo con nanopartículas de oro previa implantación de grupos amino observando que la presencia de Au sobre el carbón vítreo provoca un aumento en las corrientes catódicas y anódicas para los electrodos modificados.

El área de superficie electroactiva del oro se determinó a partir de los voltamogramas cíclicos estables por integración de la carga bajo el pico de reducción de óxido (ver la Figura 2) y utilizando un valor de $400 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^2$ (Trasatti & Petrii, 1991; Łukaszewski *et al.*, 2016) para la reducción de una monocapa de óxido. Los valores obtenidos de los electrodos de Au/TCA fueron de $0,37 \text{ cm}^2$ para un tiempo 60 min, $0,355 \text{ cm}^2$ en 90 min de deposición y $0,367 \text{ cm}^2$ para 120 min; esto indica que las áreas activas de los electrodos generados no presentan una relación lineal con respecto al tiempo de deposición.

En la Figura 2 se advierten también en los electrodos de Au/TCA un par de picos de oxidación-reducción entre $0,2 < E/V < 0,4$ vs ECS; esto podría corresponder a un comportamiento electroquímico cuasi-reversible de los carbonos funcionalizados que no fueron cubiertos por las nanopartículas de Au en la superficie del sustrato, es decir, grupos carbonilos generados por sonicación en la solución ácida (Mirkin & Bard, 1992). La presencia de oxígeno en la superficie del sustrato ha sido confirmada a través estudios teóricos realizados por este grupo (Juarez *et al.*, 2014), empleando la Teoría del Funcional Densidad (DFT) para el modelado de hojas de grafeno se encontraron dos grupos carboxílicos ubicados en forma opuesta sobre los escalones en zig-zag; esta ubicación resulta energéticamente más estable que cualquiera otra calculada. Sainpanya y Sarakonsri (2010), encontraron que se requiere una modificación química en la superficie del carbono para obtener adsorbentes favorablemente adsorbidos en la superficie. El tratamiento con ácido introduce componentes de oxígeno formados (como los grupos carboxílico, anhídrido, fenólico y carbonílico) que generan la superficie en la TCA. Ros *et al.* (2002), estudiaron fibras de carbono no tratadas y oxidadas empleando espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos autores encontraron que la utilización de la mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ resultó ser el método más eficaz para la creación de grupos funcionales en la superficie de los sustratos, conduciendo no solo a la formación de grupos carboxi y anhídrido carboxílico sino también a la generación de grupos con oxígeno tipo éter entre capas de grafito fruncidas en sus bordes. Zhang *et al.* (2008), al igual que Marshall *et al.* (2006), funcionalizaron químicamente fibras de carbono usando sonicación en una mezcla de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 3:1 (v/v) a 60°C . Sus resultados muestran que la oxidación se produce lentamente después del ataque ácido, generando mayormente grupos carboxílicos. Algo similar ha sido observado por Kim *et al.* (2016), quienes estudiaron los efectos de los tratamientos de oxidación electroquímica de las fibras de carbono (FC), mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y XPS. Estos autores encontraron que mediante su método se introducen grupos funcionales que contienen oxígeno y aumenta la rugosidad sobre la superficie de la fibra. Por su parte, Alexeyeva & Tammeveski (2007) y Erikson *et al.* (2009), sugirieron que el par de picos centrados a aproximadamente $0,3$ V está relacionado con la oxidación y reducción de algunos grupos funcionales en la superficie de carbono de tipo quinona. La correlación entre nuestro resultado y los obtenidos por todos esos grupos nos lleva a confirmar las suposiciones acerca de la identidad metálica del aglomerado de Au y la presencia de grupos funcionales que no han sido cubiertos por la deposición autocatalítica de Au sobre electrodos de TCA.

Estudio morfológico

A partir de las imágenes obtenidas a través del SEM (Figura 3), se observan las deposiciones de NPAu sobre TCA. Se percibe cómo las NP de Au se aglomeran, encontrándose dispersas por toda la superficie del electrodo sin discriminar sectores. Además, se puede apreciar cómo varía la formación del conglomerado en función del tiempo. En 60 minutos de deposición (Figura 3A) se obtuvieron nanoflores y a medida que aumenta el tiempo la forma de los agregados comienza a distorsionarse. El tamaño de los conglomerados se correlaciona con el tiempo: se obtienen NP más grandes, pero con menores áreas activas, como pudo determinarse anteriormente. Resultados similares fueron encontrados Saipanya y Sarakonsri (2010) quienes funcionalizaron con HNO_3 1,6 M y etanol por tiempo de deposición de 30 min. Estos autores demostraron que en medio ácido es posible obtener mejores conglomerados de NP de $10 \mu\text{m}$ distribuidas por toda la superficie de la TCA. De esta manera, concluyeron que la polaridad del solvente afectaba el tamaño de la adsorción de metal en el sustrato. Comparando los tamaños de las NP obtenidos en este trabajo con los de los autores mencionados anteriormente, se puede corroborar que no tan solo la naturaleza del solvente afecta en la formación de los conglomerados de Au, si no que el nivel de acidez también es determinante, ya que en un medio menos ácido con menor tiempo de trabajo ellos obtuvieron NPAu de mayor tamaño pero amorfos; por el contrario, en el presente trabajo se obtuvo una mejor morfología, nanoflores similares y en mayor cantidad trabajando a un pH más bajo y sin el uso de solventes. Resulta evidente que los factores determinantes en la formación de las NPAu son tanto la naturaleza del sustrato como el tiempo de deposición y el pH de trabajo.

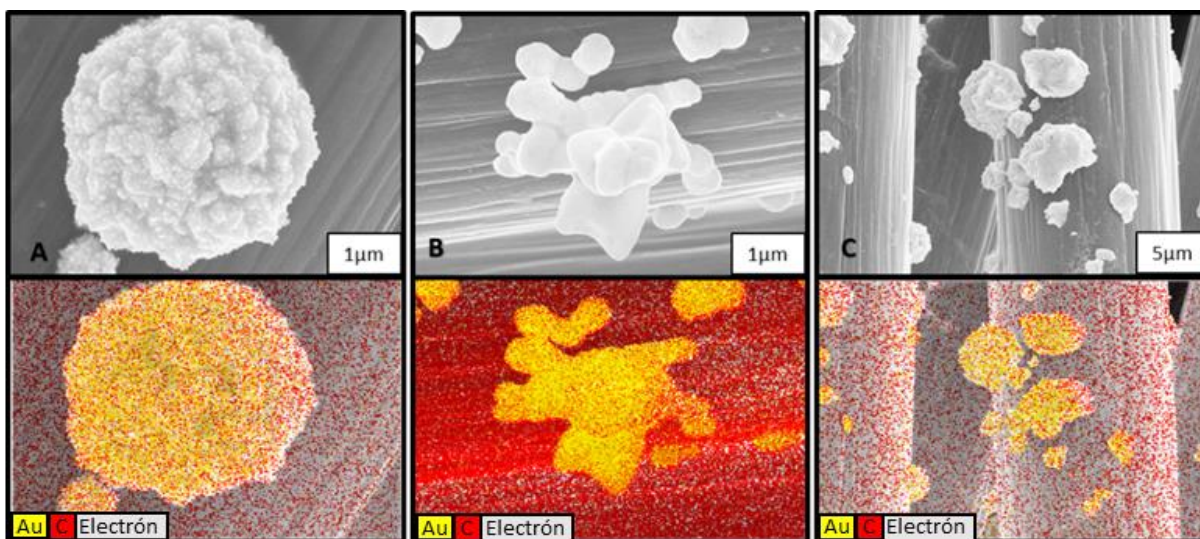


Fig. 3: Imagen obtenida del SEM con su EDS correspondiente a A- Au/TCA 60 minutos.
B- Au/TCA 90 minutos. C- Au/TCA 120 minutos.

Por último, para verificar la influencia del tiempo de deposición en la composición de los sistemas bajo estudio se analizaron los espectros EPMA/EDS (Figura 4). Se puede relacionar la variación de la cantidad depositada con el tiempo con la presencia de diferentes señales. Comparando con el trabajo de Saipanya y Sarakonsri (2010), se corrobora la señal de pico perteneciente a carbono del sustrato en 0 Kev y un pico correspondiente a oro marcado en 2 Kev. Por último, se confirma que el pico de señal presente entre el C y el Au corresponde a la presencia del oxígeno en nuestro sustrato. Este se ha generado a causa de los grupos funcionales obtenidos durante la sonicación en medio ácido, como discutimos anteriormente. También se percibe en la Figura 4 otros picos en menor proporción que le corresponden a todo el Au depositado con nuestra metodología empleada.

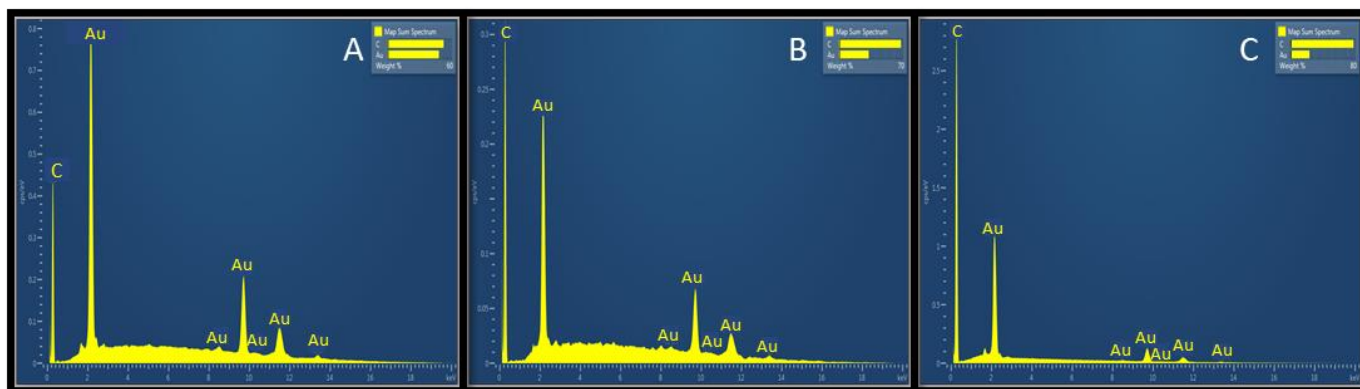


Fig. 4: Espectros EPMA/EDS a A- Au/TCA 60 minutos. B- Au/TCA 90 minutos. C- Au/TCA 120 minutos.

CONCLUSIONES

Las mediciones voltamperométricas realizadas permitieron confirmar la presencia de depósito de Au sobre la tela de carbono ya que se observó una respuesta electroquímica similar al Au policristalino.

Hemos mostrado que la presencia de NPAu depositadas sobre la TCA cambia su perfil electroquímico produciendo una modificación de corriente catódica en comparación con el Au policristalino. Se observa una relación inversamente proporcional entre el tiempo de deposición de NPAu con la superficie electroactiva de los electrodos generados. Donde los resultados obtenidos permiten concluir que el electrodo con una mayor área activa y un comportamiento muy similar al oro policristalino es que posee un tiempo de deposición de 60min.

A través de la SEM se pudo corroborar que la heterogeneidad fisicoquímica del sustrato como así también la influencia del tiempo en cada una de las deposiciones, condicionan no solo la formación morfológica de las NP, sino también su actividad electroquímica. Mediante el EPMA/EDS se pudo confirmar la presencia de oxígeno debido de los grupos funcionales generados por sonicación en medio ácido y un pico característico que da pruebas concluyentes sobre los conglomerados generados en la deposición de Au sobre TCA.

Por tanto, el método de deposición autocatalítica resultó altamente satisfactorio para que el metal se deposite en la tela de carbono y generar potenciales electrocatalizadores para su empleo en celdas de combustible.

REFERENCIAS

- Al-Akraa, I.M., Mohammad, A.M., El-Deab, M.S. & El-Anadouli, B.E. (2017). Flower-shaped gold nanoparticles: Preparation, characterization, and electrocatalytic application. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (6), 877-884.
- Alexeyeva, N. & Tammeveski, K. (2007). Electrochemical reduction of oxygen on multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes in acid media. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10 (5), F18-F21.
- Becker, M. & Breiter, M. (1956). Untersuchung der Sauerstoffbelegung an Edelmetallelektroden mit Hilfe von Impedanzmessungen und kathodischen Ladekurven I. Glatte Platinelektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 60, 1080-1089.
- Cabezas, M.D., Wolfram, E.A., Franco, J.I. & Fasoli, H.J. (2017). Hydrogen vector for using PV energy obtained at Esperanza Base, Antarctica. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (37), 23455-23463.
- Djokić, S.S. (2002). *Electroless deposition of metals and alloys*. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 51-133). Springer, Boston, MA.

- Domínguez, J. (2002). Celdas de combustible. In *Anales de mecánica y electricidad* (pp. 14-18).
- Erikson, H., Jürmann, G., Sarapuu, A., Potter, R.J. & Tammeveski, K. (2009). Electroreduction of oxygen on carbon-supported gold catalysts. *Electrochimica Acta*, *54* (28), 7483-7489.
- Franco, J.I., Sanguinetti, A.R., Colángelo, G.E. & Fasoli, H J. (2010). Funcionamiento y Estabilidad en el Tiempo de un Sistema Energético con Batería PEM a Combustible y sus Componentes Periféricos. *Información Tecnológica*, *21* (5), 125-133.
- Guo, F., Gupta, N. & Teng, X. (2018). *Enhancing Pseudocapacitive Process for Energy Storage Devices: Analyzing the Charge Transport Using Electro-Kinetic Study and Numerical Modeling*. Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions. Chapter 5. 10.5772/intechopen.73680. Ed. Lionginas Liudvinavičius
- Juarez, M.F., Fuentes, S., Soldano, G.J., Avalor, L. & Santos, E. (2014). Spontaneous formation of metallic nanostructures on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG): An ab initio and experimental study. *Faraday discussions*, *172*, 327-347.
- Kim, D.K., An, K.H., Bang, Y.H., Kwac, L.K., Oh, S.Y. & Kim, B.J. (2016). Efectos de la oxidación electroquímica de las fibras de carbono sobre la resistencia al corte interfacial utilizando un método de microenlace. *Carbon Letters*, *19*, 32-39.
- Lefèvre, M. & Dodelet, J.P. (2003). Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts. *Electrochimica Acta*, *48* (19), 2749-2760.
- Li, J. & Lin, X. (2007). Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle-polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *126* (2), 527-535.
- Łukaszewski, M., Soszko, M. & Czerwiński, A. (2016). Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—an overview. *Int. J. Electrochem. Sci.*, *11* (6), 4442-4469.
- Majlan, E.H., Rohendi, D., Daud, W.R.W., Husaini, T. & Haque, M.A. (2018). Electrode for proton exchange membrane fuel cells: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *89*, 117-134.
- Marshall, M.W., Popa-Nita, S. & Shapter, J.G. (2006). Measurement of functionalized carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process. *Carbon*, *44* (7), 1137-1141.
- Mirkin, M.V. & Bard, A.J. (1992). Simple analysis of quasi-reversible steady-state voltammograms. *Analytical Chemistry*, *64* (19), 2293-2302.
- Napoli, L., Lavorante, M.J., Franco, J., Sanguinetti, A. & Fasoli, H. (2013). Effects on nafion® 117 membrane using different strong acids in various concentrations. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, *16* (3), 151-156.
- Posso, F. (2002). Energía y ambiente: pasado, presente y futuro. Parte dos: Sistema energético basado en energías alternativas. *Geoenseñanza*, *7*(1-2), 54-73.
- Ros, T.G., Van Dillen, A.J., Geus, J.W. & Koningsberger, D.C. (2002). Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chemistry—A European Journal*, *8*(5), 1151-1162.
- Saipanya, S. & Sarakonsri, T. (2010). Self-reduction of gold on activated carbon cloth. *Chiang Mai J. Sci.*, *37*(1), 99-105.

Santos, E. & Schmikler, W. (2010). *Interfacial Electrochemistry*. Cap. 19: Experimental techniques for electrode kinetics- non-stationary methods – Ed. Springer.

Trasatti, S. & Petrii, O.A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure Appl. Chem.*, 63, 711–734.

Villagomez, L.R.H., Durán, M.S.C. & Marmolejo, C.D. (2017). Medidas de sustentabilidad para procesos industriales con enfoque a energías alternativas: celdas de combustible. *Jóvenes en la Ciencia*, 2 (1), 1313-1317.

Zhang, G., Sun, S., Yang, D., Dodelet, J.P. & Sacher, E. (2008). La caracterización analítica de la superficie de las fibras de carbono funcionalizadas por el tratamiento con H₂SO₄ / HNO₃. *Carbono*, 46 (2), 196-205.

