



(11) **MX 2013008043 A**

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **12/01/2015** (51) Int. Cl: **C01G 19/02** (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
(22) Fecha de presentación: **10/07/2013**
(21) Número de solicitud: **2013008043** **H01B 1/08** (2006.01)

(71) Solicitante:
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA S.C.
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):
**LUIS GERARDO ARRIAGA HURTADO
Parque Tecnológico Querétaro S/N PEDRO
ESCOBEDO Queretaro 76703 MX
MAYRA POLETT GURROLA
JANET LEDESMA GARCIA
MINERVA GUERRA BALCAZAR
RUFINO NAVA MENDOZA
JULIO CESAR CRUZ ARGUELLO**

(74) Representante:
**RODRIGO LANUZA ACOSTA.*
Paseo del Moral No. 910 León Guanajuato 37160 MX**

(54) Título: **SOPORTE ELECTROQUIMICO DE GRAN SUPERFICIE BASADO EN DIOXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON ANTIMONIO Y SU METODO DE FABRICACION.**

(54) Title: **ELECTROCHEMICAL SUPPORT OF LARGE SURFACE BASED ON TIN DIOXIDE DOPED WITH ANTIMONY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF.**

(57) Resumen

Se prepara soporte de SnO₂ dopado con Sb(ATO) por el método sol-gel en presencia de dodecilamina como surfactante. El polvo sintetizado presenta la mayor superficie específica hasta ahora reportada (216.7m²g⁻¹) con alta conductividad eléctrica (0.202 S cm⁻¹) comparable con la del soporte Carbón Vulcan XC-72. La prueba de estabilidad realizada por medio de voltamperometría cíclica en medio ácido (100 ciclos entre 0 a 1.7 V vs NHE) demuestra que el soporte ATO mantiene de forma importante su estabilidad y el desempeño del electrocatalizador probado, si se compara con Vulcan XC-72. El material ATO es un soporte que se puede utilizar en procesos electroquímicos en los cuales no es conveniente el uso de Carbón Vulcan como soporte.

(57) Abstract

Prepared is a SnO₂ doped with Sb (ATO) by sol-gel method in the presence of dodecylamine as a surfactant. The synthesized powder presents the highest specific surface reported up to now (216.7m²g⁻¹) with a high electric conductivity (0.202 S cm⁻¹) compared to that of Vulcan carbon XC-72. The stability test performed by cyclic voltamperometry in an acid medium (100 cycles of form about 0 to about 1.7 V vs NHE) shown that the ATO support maintains the stability thereof and the performance of the tested electrocatalyst, if compared to Vulcan XC-72. The ATO material is a support that may be used in electrochemical processes in which Vulcan Carbon is not recommended as a support.

SOPORTE ELECTROQUÍMICO DE GRAN SUPERFICIE BASADO EN
DIÓXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON ANTIMONIO Y SU MÉTODO DE
FABRICACIÓN
DESCRIPCIÓN

5

Antecedentes y campo de la invención

El dióxido de estaño, SnO₂, pertenece a la familia de compuestos de óxido con estructura de Rutilo. Los metales como Pt y Pd soportados en SnO₂ son sistemas de catalizadores para reacciones diversas, tales como la oxidación a baja temperatura de CO y metanol¹⁻². El SnO₂ también se ha propuesto como un material soporte para electrocatalizadores de celdas de combustible debido a sus propiedades químicas; ya que éste adsorbe especies OH a potenciales muy bajos y/o induce un efecto electrónico con catalizadores de Pt³⁻⁴. El dióxido de estaño sin dopar es un semiconductor de banda amplia (~3.6 eV) con una resistencia eléctrica que varía de 10 a 10⁶ Ωcm, dependiendo de la temperatura y de la estequiometría del óxido⁵. Se ha encontrado que la resistividad eléctrica disminuye drásticamente a 10⁻²-10⁻³Ωcm al doparse el SnO₂ con Sb⁺⁵.⁶⁻⁸. Como alternativas se han investigado otros materiales tales como el Ebonex® (Atraverda Ltd., Reino Unido), que consiste en un material cerámico, conductor basado en sub-óxidos de titanio (principalmente Ti₄O₇ y Ti₅O₉). Estos sub-óxidos son los principales compuestos conductores en una serie homóloga de estructuras cristalográficas con la fórmula general TinO_{2n-1} (4 < n < 10) que son conocidos como la fase Magneli⁹. Estudios recientes han demostrado el uso potencial de este material como un soporte de catalizador

para la reacción de reducción de oxígeno y la reacción de evolución de oxígeno;¹⁰⁻¹² sin embargo, un obstáculo importante para su uso en aplicaciones de apoyo práctico reside en su baja área superficial ($1.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) en comparación con Vulcan XC-72 ($205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)¹³.

5 Santos y colaboradores¹⁴ electrodepositaron micropartículas de platino sobre películas delgadas de SnO_2 dopado con Sb (ATO) y probaron su actividad para electro-oxidación de metanol. El tamaño de cristal del Pt soportado en ATO estuvo en el rango de 8.5 a 12 nm. Estos resultados sugieren que el óxido de estaño puede ser una buena matriz para dispersar
10 catalizadores como Pt (o aleaciones de Pt) para aplicaciones en DMFC. Lee y colaboradores¹⁵ depositaron partículas coloidales de Pt en nanopartículas de ATO con diversos grados de carga de Pt e investigaron su actividad electrocatalítica y estabilidad para reacciones de oxidación de metanol (MOR) y reacciones de oxidación del etanol (EOR). Las nanopartículas de ATO fueron
15 sintetizadas por el método de reflujo con $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y SbCl_3 como precursores. El tamaño de las nanopartículas de ATO fue 5.2 nm. Las conductividades eléctricas de SnO_2 sin dopar y de Sb- SnO_2 fueron 0.0028 y 0.11 S cm^{-1} , respectivamente. El área superficial específica del ATO y del Vulcan XC-72 a partir de un análisis BET fue de 99.7 y $239 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Hasta
20 donde los inventores conocen, el Sb- SnO_2 tiene un área superficial de menos de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ evidentemente más baja que la de Vulcan XC-72.

La síntesis de ATO con alta área superficial es un requisito primario para su uso como soporte de catalizador para diversas reacciones químicas y electroquímicas. Hagemeyer y colaboradores¹⁶ investigaron una
25 variedad de métodos para la preparación de óxido de estaño de alta superficial.

El análisis BET del área superficial mostró valores entre 43 – 100 m²g⁻¹ por una variedad de métodos después de un proceso de calcinación en un rango de temperatura de 300-500°C, indicando la presencia de mesoporos en el soporte ATO.¹⁷

5 Se han utilizado una variedad de técnicas para la síntesis de nanopartículas de óxido de estaño, incluyendo la técnica de sol-gel, hidrotérmica, precipitación, combustión, pirólisis por aspersion, descomposición térmica y deposición en húmedo¹⁷. Entre estas técnicas, el método de sol-gel ha atraído más atención para la preparación de SnO₂ dopado con Sb debido a
10 varias ventajas, tales como excelente homogeneidad, facilidad de controlar el nivel de dopaje, capacidad para cubrir grandes superficies, formas complejas y bajo costo del proceso¹⁸. El método de sol-gel es muy adecuado para la generación de nanopartículas de óxido de metal con alta área superficial y estrecho tamaño de distribución¹⁹⁻²⁰.

15 Se conoce además el documento CN1891633 que se refiere también a un método de preparación de polvo de dióxido de estaño dopado con antimonio. Este documento describe precipitación de cloruros utilizando como precursores cloruro de estaño y cloruro de antimonio. La presente invención no trabaja definitivamente con estos materiales ni tampoco utiliza las temperaturas
20 y tiempo de tratamiento descritos en tal documento.

 También se tiene conocimiento de a solicitud de patente 2005/163999 también referente a dióxido de estaño dopado con antimonio; sin embargo como el objeto de esta solicitud son protectores solares, no utiliza un método de precipitación de sol gel como el de la presente invención y los
25 tamaños de partícula son de 4 hasta 125 nm, enormes comparados con los 4 a

5 nm de la presente invención. Los valores de área superficial también son muy diferentes en ambos casos, de 5 a 110 m²/g contra alrededor de 216 m²/g en el caso de la presente invención.

Otro documento de patente relevante lo es el documento CN 1367494 que utiliza, al igual que el otro documento chino, precursores a base de cloruro de estaño y de antimonio, el producto obtenido tiene un diámetro de 10-20nm contra 4-5 obtenido por la presente invención es decir de varias veces mayor y por consiguiente los valores de área superficial también son muy diferentes. Finalmente es de destacarse que la relación molar de Sn:Sb en la presente invención es de terbutóxido de estaño 90:10 etóxido de antimonio, en tanto que para la composición del documento chino es de 80-96% en peso de óxido de estaño contra 4-20% de pentóxido de antimonio en peso.

Objetos de la invención

15

Uno de los principales objetivos de la invención consiste en proporcionar un material que funcione como soporte electroquímico de gran área superficial para diversos catalizadores, incluyendo una estructura mesoporosa.

20

Aún es, otro objeto de la invención es que el material proporcione una alta conductividad eléctrica tomando como referencia al Vulcan XC - 72.

Un objetivo adicional de la invención es un material de soporte para diversos catalizadores con alta resistencia a la corrosión. En comparación con el Carbón Vulcan, puesto que éste se corroe a potenciales cercanos a 1.6 V vs ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno)

25

Todavía es un objeto adicional de la invención el proporcionar un soporte electroquímico para catalizador que posea las tres características anteriores.

5 Los objetos anteriores y otros más, que serán evidentes para las personas conocimientos medios en el área de soportes para catalizador, se logran mediante la elaboración del presente soporte utilizando un novedoso método de fabricación.

Breve descripción de la invención

10

El SnO₂ dopado con Sb (ATO) elaborado por el método sol-gel modificado superficialmente utilizando dodecilamina como surfactante o tensoactivo, exhibe la mayor área superficial divulgada hasta ahora con estructura mesoporosa, alta conductividad eléctrica (comparable con el material 15 Carbón Vulcan) y, sorprendentemente, una gran estabilidad a altos sobrepotenciales en medios ácidos, donde se acelera el efecto de la corrosión en substratos a base de Carbón. Por lo tanto, la presente invención aporta un material ATO para usarse en varias aplicaciones electroquímicas donde el uso de carbono no es conveniente.

20

Experimentos realizados han demostrado que diferentes catalizadores pueden ser soportados en ATO elaborado por la presente invención, por ejemplo, en celdas de combustible y en procesos de electrólisis.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de síntesis de óxido de estaño dopado con antimonio.

5 La Figura 2 es una gráfica que muestra el patrón de difracción de rayos - X de SnO₂ dopado con Sb (ATO) calcinado a 500 ° C durante 12 h.

La figura 3 es un esquema micelar de la estructura de dodecilamina.

10 Las figuras 4a y 4b muestran las isotermas de adsorción y desorción para el soporte de la presente invención y para Carbón Vulcan XC - 72, respectivamente. Graficándose la presión relativa (PP_0^{-1}) contra el volumen del poro (cm^3g^{-1}).

15 Las figuras 5a a 5d muestran micrografías TEM de alta resolución, con redes y agregados esféricos de soporte ATO y un análisis de distribución del mismo ATO calcinado por 12 horas a 500°C, respectivamente.

Las figuras 6a y 6b muestran respectivamente voltamperogramas cíclicos de los catalizadores (1) Pt / C y (2) Pt / ATO, a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en solución de 0.5 M H₂SO₄ saturada de N₂ a una velocidad de barrido de $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

20

Descripción detallada de la invención

25 La síntesis del ATO comienza con una solución precursora mezclando (paso 10 de la FIG. 1) ter – butóxido de estaño (IV) (Aldrich, $\geq 98\%$), etanol anhidro (Aldrich, $\geq 99,7\%$), ácido nítrico (HNO₃, Aldrich), dodecilamina

(Aldrich, $\geq 99\%$), agua destilada y etóxido de antimonio (III) (Aldrich). Todos los reactivos químicos utilizados en este experimento fueron de grado analítico.

La reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas bajo una atmósfera inerte de N_2 . En una relación molar de (Ter - butóxido de estaño 5 1:78.39 etanol : 160 agua). En esta etapa, se utilizó etanol para disolver ter-butóxido de estaño (IV) y el material dopante, etóxido de Sb (III) en una relación atómica de Ter – butóxido de estaño:etóxido de antimonio (90:10). La mezcla se realizó con agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos (20). Posteriormente, a dicha solución se agregó por goteo y con un 10 flujo de 0.6 ml / min (30) ácido nítrico 0.1 M en conjunto con 74 mg de surfactante tal como aquellos a base de óxidos de aluminio TEOS, aunque se prefiere el uso de dodecilamina, con agitación (40) vigorosa y constante para lograr reacción de hidrólisis y condensación. El tiempo de gelación (tg), es decir, el punto donde la solución “liquida” de los precursores de Sn y Sb con 15 alcohol en presencia de agua se vuelven un “gel”, fue de aproximadamente 4 h a una temperatura de reacción de $T = 5^\circ C$. Como se conoce en el campo, este tiempo depende del tipo del solvente y la tendencia es que entre más larga sea la molécula del solvente, más largo será el tiempo de gelación.

Como se utiliza aquí, el término aproximadamente se refiere a una 20 variación de $\pm 20\%$ cuando se refiere a tiempos y de $\pm 10\%$ cuando se refiere a temperaturas y velocidades de calentamiento.

Entonces, los geles resultantes se mantienen (50) a temperatura ambiente por un día, se filtran y posteriormente se lavan (60) con agua desionizada a aproximadamente $80^\circ C$, obteniéndose un polvo de gel, el cual se 25 deja secar por un día a temperatura ambiente para ser triturado (70) en un

mortero de ágata, luego el polvo se trató térmicamente (80), iniciando a $T = 110^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 18 h a una velocidad de calentamiento de aproximadamente $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, entonces se elevó la temperatura a aproximadamente $T = 550^{\circ}\text{C}$ por 12 h aproximadamente a una velocidad de calentamiento de $1.5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Finalmente se deja enfriar (90) en la mufla hasta temperatura ambiente. Al polvo resultante se le realizaron pruebas de XDR utilizando un difractómetro Philips X-pertMPD, utilizando la línea $K\alpha$ de cobre ($\text{Cu } K\alpha = 1.5487 \text{ \AA}$) como fuente de radiación. El difractómetro se operó a 40 kV y 20 mA con un tiempo de paso de $0.2^{\circ}\text{min}^{-1}$. La morfología del soporte fue investigada usando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución con emisión de campo (TEM) JEM2200FS operado a 200 kV. El área superficial específica de los soportes se evaluó por el método de Brunauer-Emmett -Teller(BET), además fueron obtenidas las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en un analizador de superficie (Autosorb iQ2). Las mediciones de conductividad eléctrica para los materiales fueron obtenidas a través del método de las cuatro puntas con un miliohmmetro de Agilent modelo 4338B imponiendo una corriente de 100 mA.

Se obtuvieron voltaperogramas cíclicos en una celda electroquímica convencional de tres electrodos utilizando un electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4 0.5\text{M}$. Las medidas electroquímicas de densidad de corriente y potencial fueron registradas y reportadas en los gráficos (voltamperogramas) de las figuras 6a y 6b con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Fueron realizados experimentos electroquímicos con un Eco Chemie Autolab.

Se utilizó una solución 0.5 M H₂SO₄ como electrolito de soporte y se saturó la solución con nitrógeno gaseoso antes de las mediciones.

La figura 2 muestra los patrones de difracción obtenidos para soporte ATO. A partir de éste análisis, fue posible identificar los picos más intensos en $2\theta = 28^\circ$ y $2\theta = 34^\circ$, en el plano preferencial (1 1 0) y (1 0 1), respectivamente, correspondientes a la estructura tetraédrica rutilo (JCPDS 41 – 1445). El tamaño medio de cristal se estimó a partir de la de los picos principales (1 1 0) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer. Se obtuvo un tamaño promedio de cristal de 5-6 nm para el soporte ATO. Este tamaño promedio es menor al reportado para soportes comerciales ATO en la ref (21) con un valor de 20 nm \pm 7nm.

El área superficial, el volumen del poro y el tamaño de poro del ATO se estimaron mediante el método BET y se muestran los resultados en la tabla 1 inferior. Los valores obtenidos de 216.73 m²g⁻¹ y 0.276 cm³g⁻¹ y 6.53nm respectivamente, fueron significativamente mayores que los valores reportados de 1.17 m²g⁻¹ y 0.01 cm³g⁻¹ para Ebonex ® y comparables a los valores para Carbón Vulcan XC - 72.²²

Tabla 1 – Área superficial, volumen total del poro, diámetro del poro y conductividad eléctrica de polvos ATO calcinados durante 12 h a 500°C.

Muestra	D110 (Å)	Tamaño promedio de cristal (nm)	Área de superficie específica (m ² g ⁻¹)	Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Conductividad eléctrica (Scm ⁻¹)
ATO	3.37	6.3	216.7	0.276	6.53	0.2022
Vulcan XC-72	Amorfo	Amorfo	123.1	0.505	2.177	1

El análisis de la distribución de tamaño de poro (isotermas de desorción de N₂) indicó la presencia de mesoporos en el soporte ATO. Es notable que el valor de área superficial obtenido para el soporte ATO es el más alto reportado y que proporciona un método conveniente y eficaz para la dispersión de diferentes materiales catalíticos lo cual podría aumentar drásticamente el rendimiento de los materiales catalíticos en comparación con los métodos disponibles en el mercado que utilizan soportes Ebonex ® y Carbón Vulcan. Sin adherirse a una teoría, se supone que esta gran área superficial podría deberse a la surfactante utilizado durante la síntesis, el cual genera una estructura micelar (FIG. 3) que luego es cubierta con los precursores del ATO, cuando se elimina el surfactante se crea una estructura mesoporosa en el soporte ATO. El área superficial es incluso más grande que la recién obtenida por Jianqiet Fan y colaboradores²³, en dónde se utilizó el surfactante de copolímero de bloque Pluronic F127 , sin embargo solamente se logró una superficie de 94.4 m²g⁻¹, con un tamaño de poro de 3.7 nm (Jianquiet²³).

La diferencia en el diámetro de poro obtenido en ambas obras podría explicarse por la diferencia entre los pasos del método de preparación. En este trabajo, el método de síntesis, incluyó un período de envejecimiento durante un día lo que permitió mantener similares diámetros de poro de la micela original, mientras que en lo reportado por JianqiFan y colaboradores se produjo cierta contracción con la evaporación del solvente durante el recubrimiento por inmersión en el substrato.

En las figuras 4a y 4b, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes ATO y Carbón Vulcan XC-72, respectivamente.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para el soporte ATO se clasifican según la IUPAC como tipo IV, con una histéresis tipo H1²⁴⁻²⁵, generalmente asociado a un proceso de adsorción sobre sólidos mesoporosos asociados a fenómenos irreversibles de capilaridad- evaporación en los poros uniformes de ATO. En este caso, debido a la alta presión relativa P/P₀ principalmente en rango de 0.6-0.9, se induce que se trata de una distribución de tamaño de poro muy estrecha en un valor promedio de unos 6.53 nm²⁶⁻²⁷. En contraste, la isoterma de Vulcan XC-72 es tipo II, característica de adsorción física de gases por un sólido no-poroso o macro-poroso, con adsorción de mono y multicapas^{23,26}.

Los datos de conductividad eléctrica del polvo ATO se obtuvieron por el método de cuatro puntos (Tabla 1). La conductividad eléctrica fue de 0.2022 S cm⁻¹, que es 50% más alta que el valor reportado (0.1121 S cm⁻¹) de SnO₂ sin dopar y de SnO₂ dopado con antimonio por Lee y colaboradores^{8,15}, indicando que el ATO producido en la presente invención tiene propiedades de excelente conductividad eléctrica y se puede utilizar, en ciertas aplicaciones, como un soporte para algunos catalizadores. Los valores de conductividad eléctrica son ligeramente más bajos que el Carbón Vulcan; no obstante, son comparables con el mismo y pueden reemplazar a este material sin gran pérdida en sus características conductoras.

Las figuras 5a a 5d muestran micrografías TEM, redes y agregados esféricos de soporte ATO y un análisis de distribución del mismo ATO calcinado por 12 horas a 500°C, respectivamente. Mediante estas micrografías se pueden medir el diámetro promedio de las partículas primarias.

En la Fig. 5c se muestra la excelente cristalinidad de las partículas de soporte ATO. El tamaño promedio del cristal fue de 6.65 nm. Los tamaños promedios son comparables con los resultados obtenidos por DRX. Lo cual ratifica estos valores. Por otra parte, la distancia interplanar en la dirección (1 0 0) obtenida por imágenes TEM es de 3.38 Å, que coincide con la forma DRX calculada (tabla 1).

Para evaluar la estabilidad electroquímica del ATO como soporte, se realizaron pruebas por voltamperometría cíclica con 100 ciclos en una ventana de potencial entre 0 y 1.7 V vs NHE en medio ácido. El material fue preparado a través de una mezcla mecánica de soporte 80 % y 20% de negro de Pt (Pt/ATO). Con fines comparativos, se realizó el mismo procedimiento con Carbón Vulcan XC-72, Pt/C. Los resultados se desglosan en el siguiente párrafo.

Las figuras 6a y 6b muestran respectivamente los perfiles voltamperométricos en medios ácidos para 1) Pt/C y 2) Pt/ATO a) antes y b) después de la prueba de estabilidad. En ambos casos, se muestra la respuesta electroquímica típica del platino. Los picos observados se relacionan claramente con la adsorción y desorción del hidrógeno, así como con la formación y la reducción de óxidos de platino. Al examinar el comportamiento del ATO de la presente invención, como soporte, no se encontró ningún cambio apreciable en la forma del voltamperograma ni antes ni después de la prueba de estabilidad. Por el contrario, cuando se utiliza Carbón Vulcan como el soporte, existe un claro cambio en la forma del perfil, el cual consistió en un aumento dramático en la capacitancia de la región de doble capa además de la aparición de dos picos de redox a 0.5 V y 0.6 V. Ambos fenómenos están

relacionados con la oxidación del Carbón Vulcan que a su vez se asocia con la aparición de las quinonas e hidroquinonas en medio ácido⁸. Con base en estos datos, se concluye que el ATO es un soporte confiable para su uso en un gran número de aplicaciones electroquímicas y que funciona mejor que el carbón o algún otro material metálico desarrollado hasta ahora. Se expone respetuosamente que este comportamiento es debido a las propiedades obtenidas mediante nuestra síntesis para su uso como soporte electroquímico, y que no se ha realizado antes.

REFERENCIAS

- (1) Gadgil, M. M.; Sasikala, S. K.; Kulshreshth, A. *J. Mol. Cat.* **1994**, *87*, 297.
- (2) Schryer, D. R.; Upchurch, B. T.; Van Norman, J. D.; Brown, K. G.; Schryer J. *J. Catal.* **1990**, *122*, 193.
- (3) Okanishi, T.; Matsui, T.; Takeguchi, T.; Kikuchi, R.; Eguchi, K. *Appl. Catal.* **2006**, *A 298*, 181.
- (4) Liu, Z.; Guo, B.; Hong, L.; Lim, T. H. *Electrochem. Comm.* **2006**, *8*, 83.
- (5) Kohnke, E. E. *J. Phys. Chem. Solids.* **1962**, *23*, 1557.
- (6) Saadeddin I.; Pecquenard B.; Manaud J.P.; Decourt R.; Labrugère C.; Buffeteau T.; Campet G., *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 5240.
- (7) Manesse M.; Sanjines R.; Stambouli V.; Boukherrou R.; Szunerits S., *Electrochem. Comm.* **2008**, *10*, 1041.
- (8) Antolini E.; Gonzales E. R., *Solid State Ion.*, **2009**, *180*, 746.
- (9) Scott K.; Cheng H., *J Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 583.
- (10) Vračar L jM.; Krstajić N.V.; Radmilović V.R.; Jakšić M. M., *J Electroanal. Chem.*, **2007**, *587*, 99.
- (11) Paunović P.; Popovski O.; Fidančevska E.; Ranguelov B.; Gogovsk D. S.; Dimitrov A. T. et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2010**, *35*, 10073.
- (12) Escalante-García L.; Duron-Torres S.M.; Cruz J.C.; Arriaga-Hurtado L.G., *J. New Mat. Electr. Sys.* **2010**, *13*, 227-33.

- (13) Tuseeva E. K.; Mayorova N.A.; Sosenkin V.E.; Nikol'skaya N.F.; Vol'fkovich Y.M.; Krestinin A.V. et al., *J. Electrochem*, 2008, 44, 884.
- (14) Santos A.L.; Profeti D.; Olivi P., *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 2615.
- 5 (15) Lee K.S.; Park I.-S.; Cho Y.H.; Jung D.S.; Jung N.; Park H. Y.; Sung Y.-E. *J. Catal.*, 2008, 258, 143.
- (16) Hagemeyer A.; Hogan Z.; Schlichter M.; Smaka B.; Streukens G.; Turner H.; Volpe Jr A.; Weinberg H.; Yaccato K. *Appl. Catal.*, 2007, A217, 139.
- (17) Cruz J. C.; Rivas S.; Beltran D.; Meas Y.; Ornelas R.; Osorio-
10 Monreal G.; Ortiz-Frade L. Ledesma-García J. Arriaga L. G. *Inter. J. Hydrogen Energ.*, 2012, 32, 13522.
- (18) Seo M.; Akutsu, Y., & Kagemoto, H. *Ceramics International*, 2007, 33, 625–629.
- (19) Sanchez C., Ribot, F. *New J. Chem.*, 1994, 18, 1007.
- 15 (20) Brinker C.J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990) ch. 2 and 9.
- (21) Marshall A.T., Haverkamp R.G.; *Electrochim. Acta*. 2010, 55, 1978 - 84.
- 20 (22) Siracusano S., Baglio V., D'Urso C., Antonucci V., Arico A. S. *Electrochim. Acta*. 2009, 54, 6292.
- (23) Jiaqi F.; Guohua Z.; Hongying Z.; Shouning C.; Tongcheng C. *Electrochimica Acta*. 2012, 94, 21–29.
- (24) Patrick J.W.; *Porosity in Carbons: Characterization and*
25 *Applications*, 1995.

(25) Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti R. A.; Rouquerol J. and Siemieniewska T.; Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603.

(26) Hwang J. Y.; Chatterjee A.; Shen C.H.; Wang J.H.; Sun C.L.; Oliver C.; Chen C. W.; Chen K. H.; Chen L.C. Diamond & Related Materials, 2009, 18, 303–306.

(27) K. S. W. Sing et al. Pure Appl. Chem. 1985, 57, 603–619.

REIVINDICACIONES

1. Soporte electroquímico ATO basado en dióxido de estaño dopado con antimonio que muestra patrones de difracción de picos más intensos en $2\theta = 28^\circ$ y $2\theta = 34^\circ$, en el plano preferencial (1 1 0) y (1 0 1),

2. El soporte electroquímico ATO de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene un tamaño medio de cristal estimado a partir de la de los picos principales (1 1 0) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer de 5-6 nm.

3. El soporte electroquímico ATO de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque su área superficial específica, volumen total de poro y diámetro de poro, estimados mediante el método BET, son $216.73 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; $0.276 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y 6.53nm respectivamente.

4. El soporte electroquímico ATO de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque tiene una estructura mesoporosa, un D_{110} de 3.37 Å y una conductividad eléctrica de 0.2022 Scm^{-1} .

5. Un método para fabricar el soporte electroquímico ATO de la reivindicación 1, caracterizado porque comprende las etapas de:

a) Preparar solución precursora mezclando ter-butóxido de estaño (IV), etanol anhidro, ácido nítrico, dodecilamina, agua destilada y etóxido de aluminio (III);

b) Agitar magnéticamente la mezcla durante al menos 30 minutos;

c) Agregar ácido nítrico y un surfactante;

- d) Agitar nuevamente de forma vigorosa hasta lograr hidrólisis y condensación;
- e) Mantener a temperatura ambiente durante un día;
- f) Filtrar y lavar con agua desionizada a aproximadamente 80°C;
- 5 g) Secar el filtrado y triturar;
- h) Tratar térmicamente el polvo iniciando calentamiento de temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente 110°C con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 2°Cmin⁻¹, durante aproximadamente 18h.
- 10 i) Elevar temperatura hasta aproximadamente 550°C durante 12 horas a una velocidad aproximada de 1.5°C min⁻¹.
- j) Dejar enfriar en el horno o enfriar en ambiente de temperatura controlada hasta temperatura ambiente.

15

RESUMEN

Se prepara soporte de SnO₂ dopado con Sb(ATO) por el método sol-gel en presencia de dodecilamina como surfactante. El polvo sintetizado
5 presenta la mayor superficie específica hasta ahora reportada (216.7 m²g⁻¹) con alta conductividad eléctrica (0.202 S cm⁻¹) comparable con la del soporte Carbón Vulcan XC-72. La prueba de estabilidad realizada por medio de voltamperometría cíclica en medio ácido (100 ciclos entre 0 a 1.7 V vs NHE) demuestra que el soporte ATO mantiene de forma importante su estabilidad y el
10 desempeño del electrocatalizador probado, si se compara con Vulcan XC-72. El material ATO es un soporte que se puede utilizar en procesos electroquímicos en los cuales no es conveniente el uso de Carbón Vulcan como soporte.

1/5

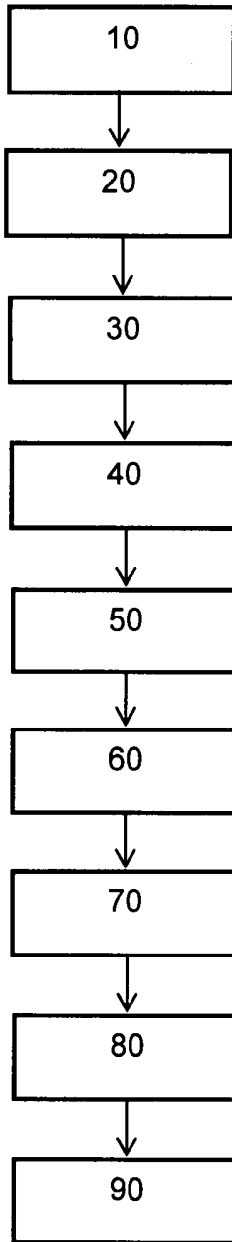


FIG. 1

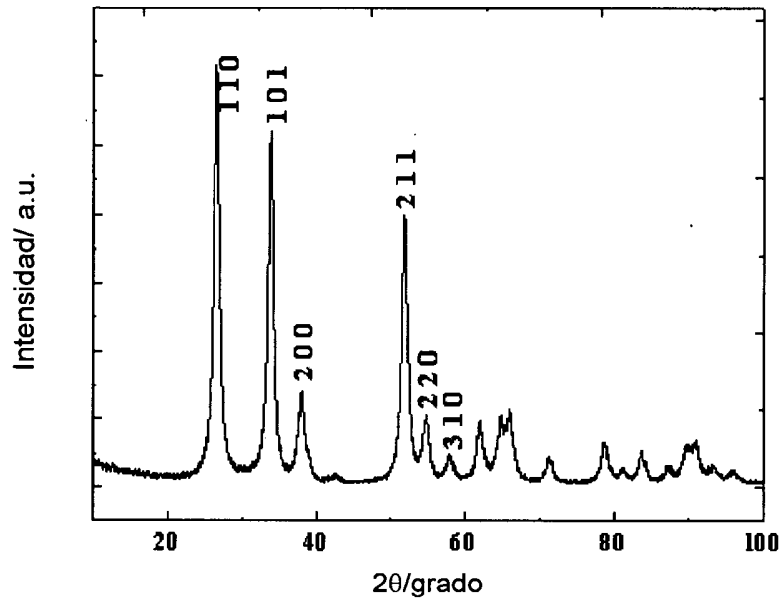


FIG. 2

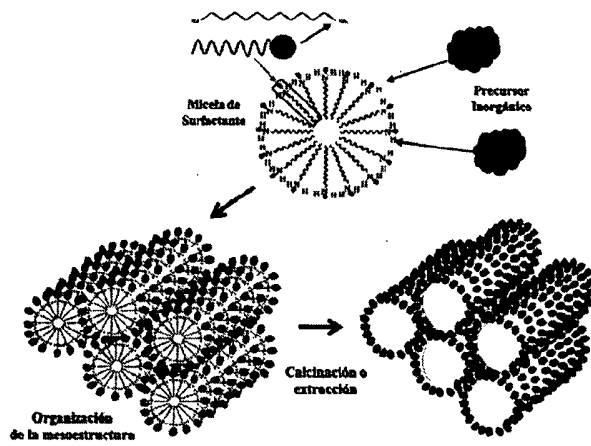


FIG. 3

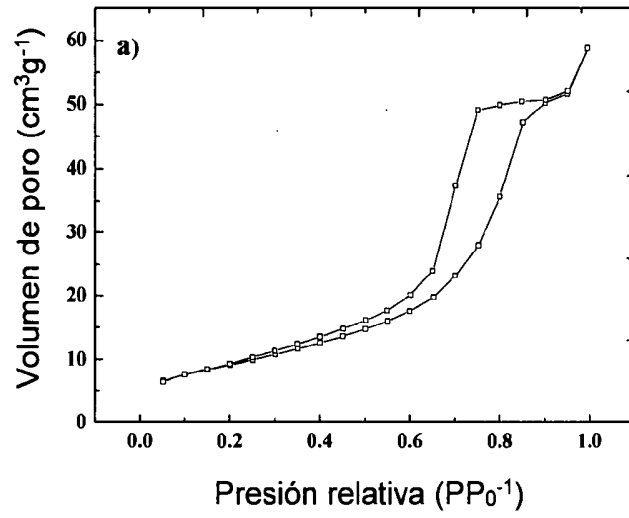


FIG. 4a

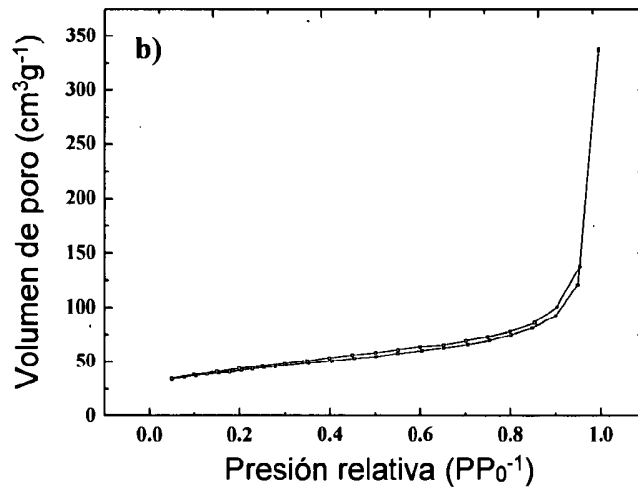
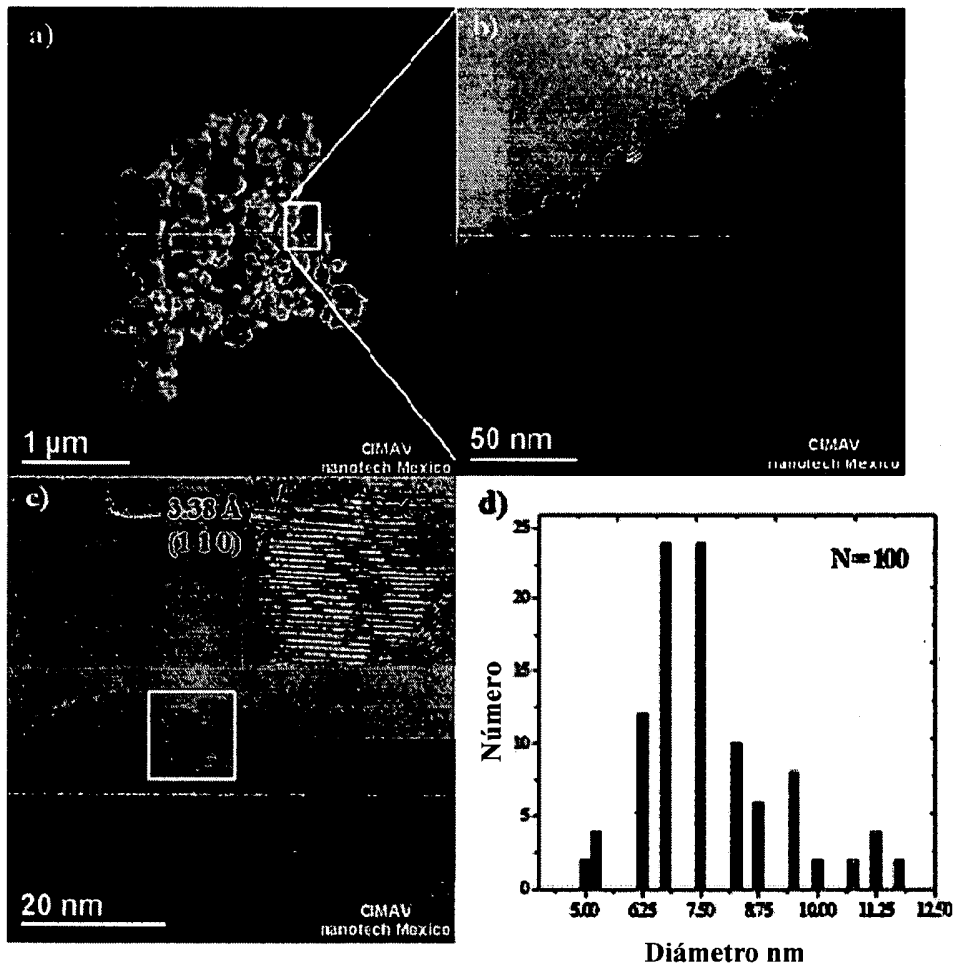


FIG. 4b



FIGS. 5a-5d

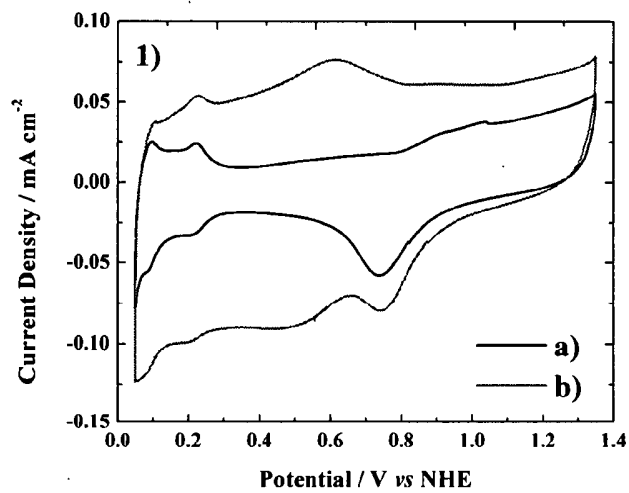


FIG. 6a

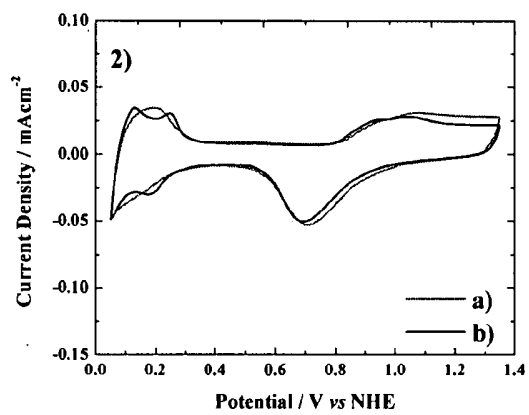


FIG. 6b