

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SnO<sub>2</sub>  
DOPADO CON Sb (ATO) COMO SOPORTE EN  
CELDA DE COMBUSTIBLE REGENERATIVAS  
UNIFICADAS”**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. MAYRA POLETT GURROLA**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**JUNIO, 2013.**



# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q. Mayra Polett Gurrola

DIRIGIDA POR:

DR. Luis Gerardo Arriaga Hurtado

## SINODALES

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

Presidente

---

Firma

**Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez**

Secretario

---

Firma

**Dr. Sergio Miguel Durón Torres**

Vocal

---

Firma

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado**

Suplente

---

Firma

## RESUMEN

---

Las celdas de combustible regenerativas unificadas (CCRU) representan una opción viable para la obtención de hidrógeno y generación de energía de una forma limpia y sustentable. Sin embargo, de manera similar a otras celdas de combustible, el principal factor limitante para el buen desempeño del sistema es el diseño del electrodo de oxígeno.

Existen dos aspectos importantes en el estudio de este tipo de celdas: la búsqueda de electrocatalizadores bifuncionales eficientes para las reacciones del electrodo del oxígeno y el uso de una matriz como soporte para electrocatalizadores bifuncionales, diferente al carbón. Sobre este último aspecto, un soporte mejorado facilitaría las reacciones del oxígeno, permitiría disminuir la carga catalítica, y en consecuencia, los costos de construcción de la CCRU. En este sentido, esta investigación presenta los resultados de la síntesis, caracterización fisicoquímica y electroquímica de un óxido de Sn dopado con Sb para su potencial uso como soporte en el electrodo de oxígeno de una CCRU. La síntesis del soporte se llevó a cabo por el método Sol-Gel realizando la modificación superficial con dodecilamina como surfactante, seguido de un proceso térmico. El polvo obtenido se caracterizó fisicoquímicamente por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM), análisis termogravimétrico (TGA), se midió el área superficial por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y se obtuvieron valores de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas, encontrando que se trata de un material mesoporoso y con valores de área superficial y conductividad eléctrica comparable con las del Carbón Vulcan

A través de estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica (VC), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), cronoamperometría (CA) y curvas de polarización fueron obtenidos los perfiles electroquímicos, la conductividad eléctrica. la estabilidad electroquímica y la capacidad anticorrosiva del material, respectivamente. Los resultados revelaron que el soporte a base de  $\text{SnO}_2$  dopado con Sb y r

presenta buenas propiedades eléctricas y buena estabilidad electroquímica a un potencial mayor de 1.5 V vs NHE en presencia de O<sub>2</sub>, en comparación con otros soportes a base de carbón y de un óxido de titanio sub-estequiométrico comercial, Ebonex®. En conclusión, estos resultados indican que el nuevo soporte sería adecuado para el diseño de electrodos de oxígeno de una CCRU.

## ABSTRACT

---

The unified regenerative fuel cells (URFC) represent a viable option for hydrogen production and power generation in a form clean and sustainable. However, similar to other fuel cells, the design of oxygen electrodes is the main limiting factor for the good performance of the system.

There are two important aspects in the study of cells: the search for efficient bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions and the use of a support as for bifunctional electrocatalysts different to conventional carbon support. Improved supports would facilitate the reactions of oxygen, would reduce the catalyst loading, and therefore the global construction cost of the URFC. In this sense, in this study it is showed the results of synthesis, physicochemical and electrochemical characterization of a tin oxide doped with antimony for their potential use as a support in the oxygen electrode of a URFC. The synthesis support was performed by the sol - gel technique with a surface modification with dodecylamine as surfactant followed by a thermal treatment. The obtained powder was characterized physicochemically by X-ray diffraction (XRD), field emission high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM), thermogravimetric analysis (TGA), the surface area was measured by the Brunauer - Emmett - Teller (BET) method and the electric conductivity values obtained by the four points method. The results indicate that support synthesized is a mesoporous material with surface area and electrical conductivity values comparable with those of Vulcan Carbon.

Through electrochemical studies by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronoamperometry (CA) and polarization curves were obtained the electrochemical profiles, electrical conductivity, electrochemical stability and corrosion resistance of the material, respectively. The results revealed that the modified Sb doped SnO<sub>2</sub> support, present good electrical properties and electrochemical stability at a higher potential of 1.5 V vs. NHE in the presence of O<sub>2</sub>, as compared to other carbon-based and commercial sub-stoichiometric titanium oxide (Ebonex ®) supports. In conclusion, these results indicate that the new support would be suitable for oxygen electrode of a URFC.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de  
Investigación y Desarrollo Tecnológico en  
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección de:**

**Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado.**

***A mis abuelos, María Luz Gallegos y el grande “Don Pedro Gurrola †”. A mi mamá, Luz María. A mis hermanos, Edgar, Kain y Said. A mis sobrinos, Pedro, Alejandro y Jimena; por ser mi aliento y mí más grande motivo para seguir viajando cada día más lejos en este camino de la vida incierta.***

***ROT RUD GIM RES***



## **AGRADECIMIENTOS**

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por haberme formado en su aulas y laboratorios.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), a la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, por el apoyo brindado para la realización de éste trabajo.

A la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SME), así como a la Sociedad Mexicana del Hidrógeno (SMH) por las estupendas oportunidades de aprender y compartir nuevas experiencia en la investigación

Externo mi gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero.

A la Dra. Pilar Herratí por su atención y hospitalidad durante mi estancia realizada en las instalaciones de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM).

Al Dr. Rubén Ornelas Jacobo, Dr. Luis Antonio Ortiz Frade, Dra. Janet Ledesma García, Dra. Minerva Guerra Balcazar, Dr. Abraham Ulises Chávez, Dr. Rufino Nava por su tiempo, paciencia y dedicación en la asesoría para realizar este trabajo.

Al Dr. Julio Cesar Cruz Arguello y al M. en C. Jaime Gutiérrez por su gran amistad y paciencia, brindándome la oportunidad de crecer profesionalmente.

A mis compañeros e integrantes del laboratorio de Sistema Electroquímicos de Energía: Gerardo Hernández, Euth Ortiz, Dulce Torres, Walter Arjona, Sandra Rivas, Raúl Carrera, Zahyra, Ricardo Escalona, Jennifer Bañuelos, Jesús Díaz, Diana García entre otros; por la enorme satisfacción de mejorar como ser humano y profesionista al permitirme convivir con ellos.

A mis amigos Oscar Castellanos (Caste), Diana Domínguez (Ñoña), Raúl Ochoa, V. M. García Saldivar, Tomás Montiel y Alejandro Villalpando por su amistad, comprensión y por confiar en mí.

Al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por creer en mi trabajo, otorgándome la oportunidad de crecer profesionalmente en su grupo y línea de investigación.

Al Dr. Sergio Miguel Durón Torres, por su comprensión, consejos, amistad y por tener siempre las palabras correctas para mi hambre de saber, crecer, conocer y volar. Gracias por estar siempre conmigo y jamás olvidarte de mí.

Siendo una niña, mi madre, abuelos y hermanos me brindaron las armas para luchar y caí en el ruedo. He luchado muchas veces, en donde me han lastimado y he sangrado, pero no me canso y sigo firme. Mis locuras combinadas con el pensamiento que me he forjado a lo largo de los años han reforzado mi armadura. Soy afortunada, pues tengo los mejores guerreros como amigos. Mi escuadrón es pequeño pero tiene la fuerza de miles. He salido a conquistar tierras, pero en casa aguardan por mí, quizá no para cenar pero si para escuchar un estoy y va todo bien, además de sentir un verdadero abrazo de los que más quiero.

Y finalmente doy gracias a Dios pero dejarme andar en la vereda del camino incierto que aún sigo recorriendo.

# CONTENIDO

---

## RESUMEN

## ABSTRACT

## INTRODUCCIÓN GENERAL Y JUSTIFICACIÓN

---

Introducción.....	18
Justificación.....	19
Hipótesis.....	19
Objetivos de Tesis.....	20
Objetivo General.....	20
Objetivos Particulares.....	20

## CAPÍTULO 1.

### Fundamentos generales y características de las celdas de combustible regenerativas unificadas (CCRU)

---

1.1 Introducción.....	22
1.2 Energía del hidrógeno en celdas de combustible.....	22
1.2.1 Celda de combustible de electrolito polimérico o membrana de intercambio (CCMIP).....	24
1.2.2 Obtención de hidrógeno a partir de la hidrólisis del agua.....	26
1.2.3 Celda de combustible regenerativa unificada (CCRU).....	27
1.2.3.1 Reacciones limitantes de una celda de combustible regenerativa unificada.....	29
1.2.3.1.1 Reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.....	29
1.2.3.1.2 Reacción de evolución de oxígeno en medio ácido.....	30
1.2.3.2 Materiales en su uso como soporte para electrodos en las CCRU.....	32
1.2.3.2.1 Características estructurales de SnO <sub>2</sub> – Sb (ATO) como soporte para las CCRU.....	35
1.2.3.2.2 Dodecilamina como tensoactivo para la modificación superficial de SnO <sub>2</sub> – Sb (ATO).....	38
1.2.3.2.2 Características básicas del método Sol – Gel.....	39

## CAPÍTULO 2.

### Síntesis y caracterización fisicoquímica de SnO<sub>2</sub> dopado con Sb (ATO)

---

2.1 Introducción.....	42
2.2 Nanopartículas de SnO <sub>2</sub> ácido y neutro.....	44
2.2.1 Metodología Experimental.....	43
2.2.1.1 Preparación de SnO <sub>2</sub> ácido y neutro.....	43
2.2.1.2 Caracterización Fisicoquímica.....	44
2.2.1.2.1 Análisis termogravimétrico (ATG).....	44
2.2.1.2.2 Difracción de Rayos - X (DRX).....	44
2.2.1.2.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, pos sus siglas en inglés).....	44
2.2.1.2.4 Área superficial, Brunauer – Emmett – Teller (BET).....	44
2.2.1.2.5 Conductividad Eléctrica.....	45
2.2.2 Resultados y Discusión.....	45
2.2.2.1 Síntesis de SnO <sub>2</sub> e condiciones ácidas y neutras.....	45
2.2.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG).....	48
2.2.2.3 Análisis por difracción de rayos – X (DRX).....	49
2.2.2.4 Análisis de área superficial, Brunauer – Emmett – Teller (BET).....	53
2.2.2.5 Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	53
2.2.2.6 Medidas de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.....	54
2.3 Nanopartículas de ATO y ATO – Modificado en condiciones ácidas.....	55
2.3.1 Metodología Experimental.....	55
2.3.1.1 Preparación de ATO y ATO – Modificado.....	55
2.3.1.2 Caracterización fisicoquímica.....	56
2.3.2 Resultados y Discusión.....	57
2.3.2.1 Síntesis de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> – ácido modificando el tiempo de gelación y la temperatura de reacción.....	57
2.3.2.2 Preparación de nanopartículas de ATO y ATO – Modificado.....	57
2.3.2.3 Análisis termogravimétrico (ATG).....	68
2.3.2.4 Análisis por difracción de rayos – X (DRX).....	60
2.3.2.5 Análisis de área superficial, Brunauer – Emmett – Teller (BET).....	62
2.3.2.6 Análisis por microscopía electrónica de alta resolución (HR – TEM)...	63
2.3.2.7 Medidas de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.....	65

2.3 Conclusiones.....	67
-----------------------	----

### **CAPÍTULO 3.**

#### **Caracterización electroquímica de diversos materiales sintetizados por el método Sol Gel**

---

3.1 Introducción.....	69
3.2 Metodología experimental.....	70
3.2.1 Voltamperometría cíclica (VC).....	70
3.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés).....	71
3.2.3 Curvas de polarización.....	71
3.2.4 Cronoamperometría (CA).....	71
3.3 Resultados y discusión.....	72
3.3.1 Estudio por voltamperometría cíclica (VC).....	72
3.3.2 Estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	74
3.3.3 Obtención de las curvas de polarización.....	77
3.3.4 Evaluación de la estabilidad electroquímica de los diferentes materiales por medio de cronoamperometría (CA).....	79
3.3.5 Evaluación de la estabilidad electroquímica de ATO – Mod y su comparación con Carbón Vulcan por medio de voltamperometría cíclica.....	81
3.4. Conclusiones	82

---

### **CONCLUSIONES GENERALES**

<b>Conclusiones generales</b>	<b>84</b>
-------------------------------	-----------

---

### **PERSPECTIVAS**

<b>Perspectivas</b>	<b>85</b>
---------------------	-----------

---

### **ANEXOS**

---

1.Técnicas de caracterización fisicoquímica	89
1.1. Análisis termogravimétrico (ATG)	89
1.2. Difracción de rayos – X (DRX)	80
1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM, por sus siglas en Inglés)	90
1.4. Análisis de Área Superficial, Brunauer - Emmett – Teller (BET)	90

1.5. Conductividad eléctrica por medio del método de las cuatro puntas	91
2. Técnicas de caracterización electroquímica	91
2.1. Voltamperometría Cíclica	
2.2. Estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés)	
2.3. Curvas de polarización	93
2.4. Cronoamperometría	95
<hr/>	
<b>REFERENCIAS</b>	<b>96</b>
<hr/>	

# ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

## CAPÍTULO 1.

### Fundamentos generales y características de las celdas de cor- regenerativas unificadas (CCRU)

---

Figura 1.1.	Esquema general de una CC .....	23
Figura 1.2.	Esquema de una CCMIP .....	24
Figura 1.3.	Esquema de la generación de H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> producido por electrolisis.....	26
Figura 1.4.	Esquema de la generación de energía eléctrica utilizando H <sub>2</sub> producido por electrolisis usando fuentes renovables y CC.....	27
Figura 1.5.	Sistema de una CCRU.....	28
Figura 1.6.	Esquema que muestra el efecto de la corrosión de carbón en los sitios de reacción en la capa de catalizador.....	31
Figura 1.7.	Partículas de catalizador metálico dispersas en el soporte, además de la porosidad del catalizador en distintas escalas.....	32
Figura 1.8.	Representación esquemática de una superficie de carbón expresando algunos grupos funcionales superficiales posteriores a un tratamiento químico .....	34
Figura 1.9.	Celda unitaria de la estructura del SnO <sub>2</sub> .....	35
Figura 1.10.	Bandas de energía .....	36
Figura 1.11.	Ilustración esquemática del concepto de semiconductor.....	37
Figura 1.12.	Estructura micelar de la dodecilamina.....	39
Figura 1.13.	Procedimiento del método Sol – Gel.....	40

## CAPÍTULO 2.

### Síntesis y caracterización fisicoquímica de SnO<sub>2</sub> dopado con Sb (ATO)

---

Figura 2.1.	Arreglo para la medición de la conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.....	46
Figura 2.2.	Imagen del gel obtenido bajo a) condiciones ácidas y b) neutras.....	48
Figura 2.3.	Polvos obtenidos por la metodología de Sol – Gel, a) ácido y b) neutro	49
Figura 2.4.	Curvas de TGA para los geles de las muestras a) ácido y b) neutro.....	50
Figura 2.5.	Patrones de DRX a) ácido y b) neutro, calcinados a 550 °C.....	51
Figura 2.6.	a) Isotermas de adsorción y desorción, b) Distribución del diámetro de partícula.....	54

Figura 2.7.	Imágenes de METAR para las nanopartículas de SnO <sub>2</sub> , a) ácido y b) neutros.....	55
Figura 2.8.	Análisis de la distribución de tamaño de partícula en condiciones a) ácidas y b) neutras.....	56
Figura 2.9.	Imagen del proceso de síntesis de SnO <sub>2</sub> obtenidos en condiciones ácidas a T = 5 °C y t <sub>g</sub> = 4h.....	59
Figura 2.10.	Imagen del proceso de síntesis de ATO obtenido en condiciones ácidas a T = 5 °C y t <sub>g</sub> = 4h.....	60
Figura 2.11.	Patrones de DRX para los diferentes materiales sintetizados.....	61
Figura 2.12	Curvas para los geles de las muestras a) ATO – Mod y ATO.	62
Figura 2.13.	Mecanismo de formación del ATO – Mod, a partir de la dodecilamina como surfactante.....	64
Figura 2.14.	a) Isotermas de adsorción y desorción, b) Distribución del diámetro..	65
Figura 2.15.	Imágenes de METAR para las nanopartículas de a) SnO <sub>2</sub> , b) ATO y c) ATO - Mod a 550 °C.....	66
Figura 2.16.	Análisis de la distribución de tamaño de partícula para a) SnO <sub>2</sub> , b) ATO y c) ATO – Mod.....	67
Tabla 2.1.	Parámetro de celda unidad, tamaños de partícula, volumen de poro total, valores de BET, de dos muestras ácida y neutra sintetizados por el método de Sol – Gel.....	22
Tabla 2.2.	Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas.....	57
Tabla 2.3.	Parámetros de la celda unidad, tamaños de partícula, volumen de poro total, valores de BET, de diferentes materiales sintetizados por el método de Sol – Gel.....	63
Tabla 2.4.	Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas.....	68
Tabla 2.5.	Tabla de resumen de los parámetros obtenidos para los diferentes materiales sintetizados.....	69

### **CAPÍTULO 3.**

#### **Caracterización electroquímica de diversos materiales sintetizados por el método Sol Gel**

---

Figura 3.1.	Comparación de los diferentes soportes sobre dos electrodos a) y b) Electrodo de Carbón Vítreo; c) y d) Electrodo de Diamante Dopado con Boro. En H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M. v= 50 mV s <sup>-1</sup> ; Atm. N <sub>2</sub> ; T = ambiente	74
Figura 3.2.	Diagramas de Nyquist para diferentes soportes en a) E = 0.006 V, b) E = 1.8 V vs ENH en 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Atm N <sub>2</sub> . Intervalo de frecuencias: 100KHz a 100mHz.....	76
Figura 3.3.	Diagramas de Nyquist para diferentes soportes en a) E = 0.006 V, b) E = 1.8 V vs ENH en 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Atm O <sub>2</sub> . Intervalo de frecuencias: 100KHz a 100mHz.....	77
Figura 3.4.	Diagramas de Nyquist simulados y experimentales para Carbón Vulcan, a) atm = N <sub>2</sub> y b) atm = O <sub>2</sub> .....	78



Figura 3.5.	Curvas potenciodinámicas para materiales a base de SnO <sub>2</sub> , Carbón Vulcan y Ebonex. T = Ambiente. En 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . v = 50mVs <sup>-1</sup> ; Atm = O <sub>2</sub> .....	<b>79</b>
Figura 3.6.	Curvas potenciodinámicas para materiales a base de SnO <sub>2</sub> , Carbón Vulcan y Ebonex. T = 60 °C. En 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . v = 50mVs <sup>-1</sup> ; Atm = O <sub>2</sub> .....	<b>80</b>
Figura 3.7.	Curvas de polarización anódica para diferentes materiales. E = 1.8 V vs ENH en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en presencia de O <sub>2</sub> .....	<b>82</b>
Figura 3.8.	Voltamperogramas cíclicos para las mezclas 1) Pt / ATO y 2) Pt / CV, a) antes y b) después de las pruebas de estabilidad en 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Atm = N <sub>2</sub> , v = 50mVs <sup>-1</sup> ; T = ambiente.....	<b>83</b>
Tabla 3.1.	Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 3.5.....	<b>80</b>
Tabla 3.2.	Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 3.6.....	<b>81</b>

## ANEXOS

---

Figura 1.1	Arreglo sencillo del método de las cuatro puntas comúnmente usado para las medidas de conductividad de un material. V es la diferencia de potencial, i es la corriente, d es el espesor de la película y s es la separación entre las puntas de prueba.....	<b>89</b>
Figura 2.1.	Voltamperograma cíclicos para una reacción reversible ( $O + ne^- \rightleftharpoons R$ ) de óxido-reducción.....	<b>90</b>
Figura 2.2.	Similitud de la interface electrificada con un circuito equivalente...	<b>91</b>
Figura 2.3.	a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode	<b>91</b>
Figura 2.4.	Curva de polarización teórica	<b>92</b>
Figura 2.5.	Cronoamperometría a) excitación y b) respuesta	<b>93</b>

# **INTRODUCCIÓN GENERAL Y JUSTIFICACIÓN**

## Introducción

La contaminación en los grandes centros urbanos debida a las emisiones de los vehículos, en particular de aquellos que utilizan diesel, es uno de los problemas socioeconómicos que deben ser enfrentados hoy en día. Esto ha propiciado la búsqueda y exploración de nuevas fuentes energéticas por lo que diversos grupos de investigación han enfocado sus estudios en desarrollar soluciones a estos problemas. Las energías renovables, también llamadas verdes parecen ser la respuesta. Una novedosa tecnología aplicada a estas fuentes alternativas de energía es el uso del hidrógeno como vector energético en procesos electroquímicos a través de las *Celdas de Combustible* (CC).

El interés en la aplicación de las celdas de combustible para la generación de energía está motivado por las ventajas que ofrecen las celdas: a) contaminación ambiental despreciable, b) posibilidad de uso de combustibles no derivados del petróleo provenientes de fuentes renovables, c) mayor eficiencia en el aprovechamiento del combustible y d) menor nivel de ruido. Estos sistemas son una opción viable para los problemas mundiales de energía y contaminación, no obstante, aunque estos dispositivos están disponibles en el mercado, existen problemas de costo, por tal motivo, las investigaciones se dedican al estudio del desempeño de los electrocatalizadores y soportes para el control de las reacciones dentro de la celda, principalmente en las reacciones del oxígeno <sup>[2]</sup>. En este sentido, la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de evolución de oxígeno (REO), juegan un papel determinante en el funcionamiento de las CC así como en la celda de combustible regenerativa unificada (CCRU), que involucra el conjunto de una CC y un electrolizador.

Se han reportado el empleo de metales nobles como catalizadores, encontrando que el Pt es el mejor electrocatalizador para RRO, no siendo así para la REO, dado que no es lo suficientemente electroactivo para catalizar dicha reacción <sup>[3,4]</sup>. La mayor atención ha sido dirigida al mejoramiento de catalizadores y pocos estudios se han enfocado a los soportes para los catalizadores, teniendo como objetivo, buscar materiales que tengan una conductividad alta en referencia al carbón, alta área superficial y resistencia a la corrosión; ya que este material a los altos potenciales (1.6 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno) utilizados en las CCRU sufre corrosión <sup>[5,6]</sup>. Un

material que ha mostrado potencial uso como soporte de catalizadores en las CCRU, es el SnO<sub>2</sub> dopado con Sb (ATO), debido a su baja resistencia eléctrica ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Ω cm), y su superioridad en el área superficial ( $47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) en comparación con el Ebonex® ( $10^{-3}$  Ω cm y  $1 - 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [7], además de su estabilidad en medio ácido [8].

Con base en lo anterior, el objetivo principal de este trabajo es contribuir a la búsqueda de nuevos materiales que funcionen como soportes para las CCRU, particularmente en la modificación de SnO<sub>2</sub> dopados con Sb. En este contexto, en el primer capítulo, se exponen las características primordiales de las celdas de combustible. En el segundo capítulo se presenta la descripción de la metodología experimental para la síntesis de materiales nanométricos y su caracterización fisicoquímica. Para el capítulo 3 se presenta el estudio de la caracterización electroquímica de diferentes materiales para evaluar su uso potencial como soportes para las CCRU.

## **Justificación**

En la CC se alcanza un potencial de 1.23 V vs. ENH, mientras que en el electrolizador es necesario aplicar un potencial superior a 1.6 V vs. ENH para descomponer el agua en sus dos componentes. En las CCRU el electrodo de oxígeno opera a estos dos valores de potencial, por lo que no es conveniente el empleo de carbón Vulcan como material de soporte. La desventaja principal es que la operación a altos potenciales propicia la degradación del carbón, limitando la transferencia electrónica cuando una CCRU opera en modo celda de combustible. Por esta razón es necesario buscar un soporte alternativo que además de ser estable a altos potenciales de trabajo, proporcione una mayor conductividad eléctrica así como gran área superficial, similares a las de Vulcan, para su potencial uso como soporte en los electrodos de las CCRU

## **Hipótesis**

El uso de surfactantes en el método Sol-Gel para la producción de SnO<sub>2</sub> dopado con Sb (ATO), mejora las características como, resistencia a la corrosión y un aumento

en el área superficial, permitiendo el uso de dicho material como soporte para electrodos en celdas de combustible regenerativas unificadas.

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Sintetizar materiales basados en óxidos metálicos de  $\text{Sn}^{4+}$  dopados con  $\text{Sb}^{5+}$  (ATO) que reúnan las características de alta conductividad eléctrica, mayor área superficial y resistentes a la corrosión electroquímica necesarias para su potencial uso como soporte para electrodos en CCRU.

### **Objetivos particulares**

1. Sintetizar materiales del tipo  $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{Sb}_z$ , por la técnica de Sol-Gel con una conductividad electrónica y un área superficial similar a la del carbón Vulcan.
2. Caracterizar fisicoquímicamente el material sintetizado por Difracción de Rayos - X (DRX), Análisis Termogravimétrico (ATG), Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET -AR), determinación del área superficial por el método de Brunauer - Emmett - Teller (BET) y determinación de la conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.
3. Caracterizar electroquímicamente el material sintetizado por Voltamperometría Cíclica (VC), Cronoamperometría (CA), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y pruebas de Corrosión Electroquímica.

# **CAPÍTULO 1.**

**Fundamentos Generales y  
Características de las Celdas de  
Combustible.**

# **CAPÍTULO 1. Fundamentos generales y características de las celdas de combustible regenerativas unificadas (CCRU)**

## **1.1. Introducción**

Las preocupaciones sobre el cambio climático global y la degradación medioambiental resultante del uso de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía, junto con las inquietudes sobre la seguridad en el suministro energético, han llevado a muchos analistas a proponer al hidrógeno como portador universal de energía para el futuro. El uso del hidrógeno como vector energético permite el desarrollo de un amplio número de tecnologías. En concreto, las celdas de combustible alimentadas con hidrógeno pueden alcanzar eficiencias elevadas y presentan una gran variedad de posibles aplicaciones, tanto móviles como estacionarias <sup>[9]</sup>. En el caso de que las líneas de desarrollo actuales lleguen a buen término, el hidrógeno y las celdas de combustible podrán contribuir de forma sustancial a alcanzar los objetivos clave de las políticas energéticas (seguridad de suministro, reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>), especialmente en el sector transporte <sup>[10,11]</sup>.

## **1.2. Energía del hidrógeno en celdas de combustible**

Una Celda de Combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible en energía eléctrica y calor, al igual que las pilas y las baterías en general <sup>[12]</sup>. A diferencia de las pilas electroquímicas convencionales, las cuales son sistemas cerrados en donde la generación de electricidad termina una vez que se han agotado sus componentes químicos, las CC son sistemas abiertos y continúan en funcionamiento mientras sean alimentadas con un combustible y un oxidante, y por medio de las correspondientes reacciones de oxidación y reducción, generan un flujo externo de electrones y uno interno de iones a través del electrolito que completan la reacción global de la celda <sup>[13,14]</sup>, Figura 1.1.

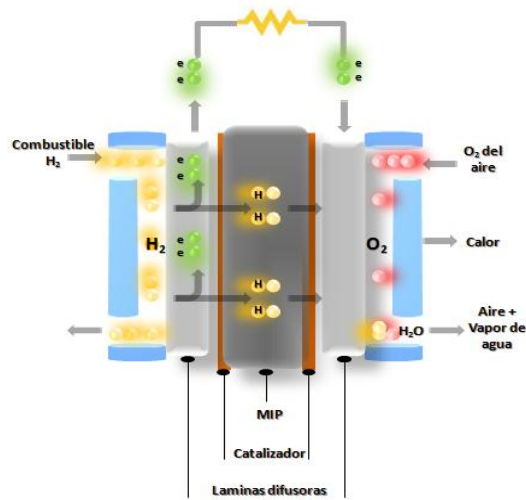
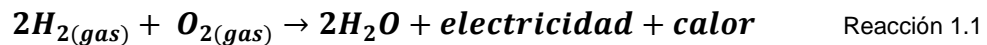


Figura 1.1. Esquema general de una CC



Las CC que convierten el  $H_2$  y  $O_2$  directamente en electricidad, agua y calor, resultan ser dispositivos eficientes, teniendo valores entre 55 % - 80 %, casi el doble de la eficiencia que puede tener un motor de combustión interna, ya que estos últimos cuentan con una eficiencia del 30 % [15,16].

Las CC son una familia de tecnologías que usan diferentes electrólitos y operan a diferentes temperaturas [17], así se puede hablar de CC de alta temperatura, a 200 °C (CC Ácido Fosfórico y CC Óxidos Sólidos, CC Carbonatos Fundidos) y las de baja temperatura cuya operación puede llegar sólo hasta los 200 °C (CC Alcalina, CC Membrana de Intercambio Protónico) [18]. Una diferencia derivada de la temperatura de operación es el empleo de diferentes materiales, principalmente electrólitos ya que a temperaturas elevadas deben ser utilizados electrólitos no acuosos. La razón principal por la que las CC de alta temperatura están diseñadas para aplicaciones de generación de alta potencia es su mayor eficiencia, comparada con las de baja temperatura. Ello se debe parcialmente a que las reacciones de oxidación y de reducción no requieren de materiales electrocatalíticos, ya que los procesos electroquímicos ocurren con mayor velocidad. Los electrocatalizadores son necesarios cuando las reacciones ocurren a baja temperatura y son materiales costosos, que generalmente están basados en metales nobles como el platino y otros [12].



Las CCMIP son las más desarrolladas para el autotransporte y aplicaciones portátiles, debido principalmente a su alta densidad de potencia y a su baja temperatura de operación <sup>[19]</sup>, además su facilidad de manejo las hacen las más factibles para su uso en las CCRU. La desventaja más grande de estas celdas de combustible es que utilizan Pt como electrocatalizador y la sustitución de éste implica retos importantes dentro de la investigación y el estudio de nuevos materiales, tanto de electrocatalizadores como de soportes.

### 1.2.1. Celda de combustible de electrolito polimérico o membrana de intercambio protónico (CCMIP)

En ésta celda el electrolito es una membrana de intercambio iónico (polímero fluorado sulfónico u otro polímero similar), que es un excelente conductor de protones. Esta membrana se encuentra entre dos electrodos de Pt soportados en una matriz de carbón <sup>[9]</sup>.

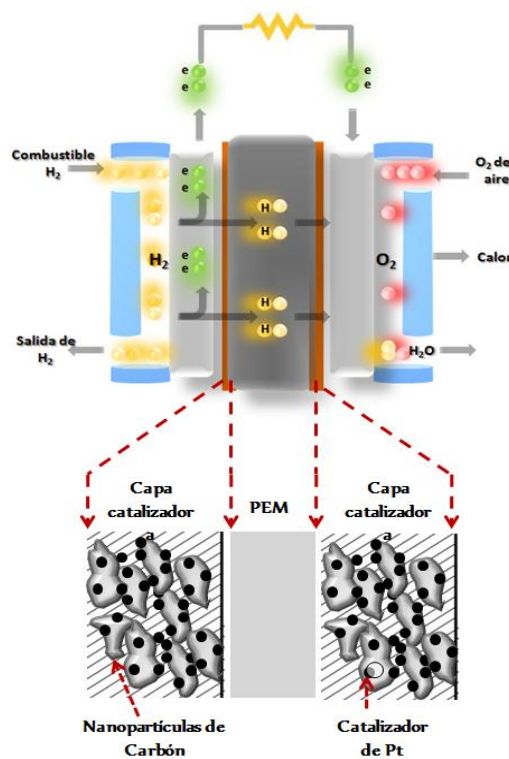
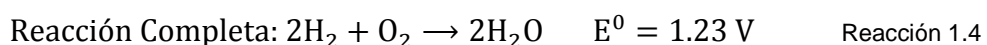
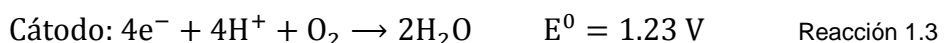


Figura 1.2. Esquema de una CCMIP <sup>[21]</sup>

El combustible gaseoso, generalmente  $H_2$ , es alimentado por la parte del ánodo <sup>[20]</sup>, donde se oxida sobre la superficie de un catalizador de Pt desprendiendo iones de

hidrógeno y electrones (*Reacción de Oxidación de Hidrógeno, ROH*)<sup>[21]</sup>. Los electrones viajan al cátodo a través de un circuito externo, generando energía eléctrica. Por otro lado, los protones son transportados al cátodo por medio de la MIP, donde reaccionan con moléculas de O<sub>2</sub> provenientes del aire, y los electrones para producir agua (*Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO*)<sup>[9,17,22]</sup>. Las reacciones electroquímicas a las que obedece este proceso son las siguientes:



El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, en nuestro planeta no se encuentra en estado libre, sino que se presenta formando compuestos orgánicos unidos al carbono o formando agua unidos con el oxígeno. Por tanto, el hidrógeno no es un recurso natural o una fuente de energía primaria, sino un portador de energía o “vector energético”. Dado que no podemos tomarlo directamente de la naturaleza, el hidrógeno, al igual que ocurre con la electricidad, es necesario producirlo. Para ello hay que conseguir su separación de los compuestos de los que forma parte, pero para que este proceso de separación tenga lugar será preciso aportar energía (fundamentalmente en forma de calor o de electricidad) que necesariamente deberá proceder de alguna de las fuentes primarias: fósil, renovable o nuclear.

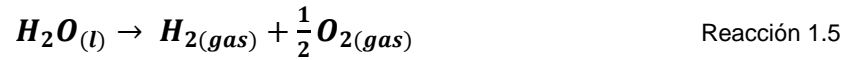
Se puede conseguir la separación de la molécula de agua para obtener el hidrógeno siguiendo diversos procesos: electrólisis, fotoelectrólisis, fotocatalisis y descomposición mediante ciclos termoquímicos a alta temperatura, sin embargo, aquí se presenta el proceso de separación por medio de la disociación del agua.

### 1.2.2. Obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua

De manera general, la electrólisis es un método de separación de los elementos que forman un compuesto aplicando electricidad. Consiste en llevar a cabo una

reacción química no espontánea en la que la fuerza impulsora externa es la corriente eléctrica.

Electro hace referencia a electricidad y lisis que quiere decir ruptura, por lo tanto, la disociación del agua consiste en la ruptura de la molécula mediante una corriente eléctrica que circula entre dos electrodos inertes, en una solución electrolítica adecuada, mediante la siguiente reacción global:



Con base en consideraciones termodinámicas esta reacción requiere, a temperatura ambiente, una diferencia de potencial de 1.23 V [18].

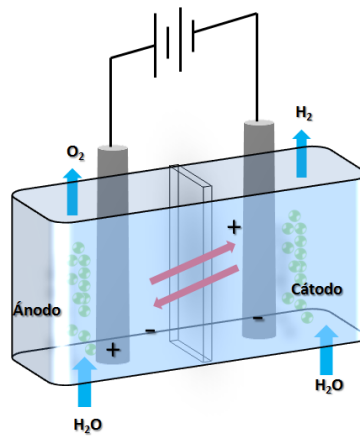


Figura 1.3. Esquema de la generación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> producido por electrólisis

Una opción viable para la producción de H<sub>2</sub> limpio y su posterior utilización para la generación de energía es a partir de la celda de combustible regenerativa (CCR), que de forma general, su funcionamiento consiste en separar al H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del agua mediante un electroлизador alimentado con energía solar o eólica (electrolisis). Segundo, el O<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub> están disponibles en una CC para generar electricidad y agua. Por último, el agua es recirculada hacia un electroлизador alimentado con energía solar, Figura 1.4. De manera específica un electroлизador es un dispositivo que opera en forma inversa a una CC, es decir, mientras que la combinación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> genera energía eléctrica, en el electroлизador el paso de corriente eléctrica disocia el agua en sus dos componentes. De esta forma, el H<sub>2</sub> obtenido se comprime para hacer más fácil su almacenamiento, mientras que el O<sub>2</sub>, que no tiene contenido energético, se libera a

la atmósfera. El  $H_2$  se mantiene almacenado en recipientes a presión hasta el momento en el que debe emplearse para generar energía eléctrica [8].

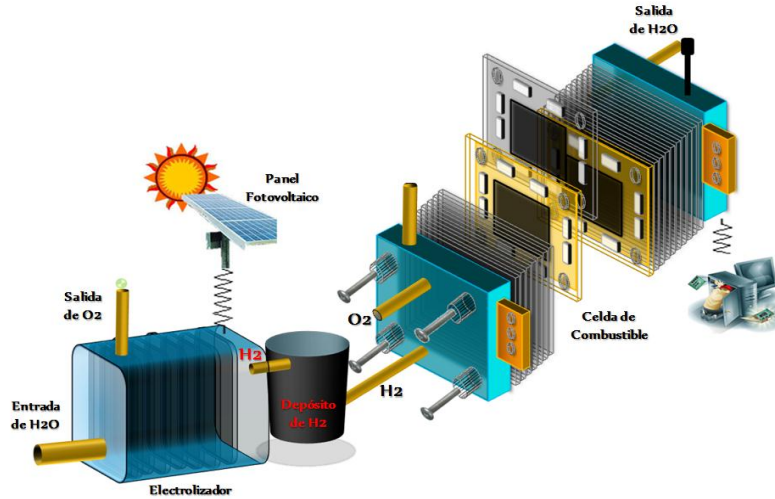


Figura 1.4. Esquema de la generación de energía eléctrica utilizando  $H_2$  producido por electrólisis usando fuentes renovables y CC

Con la finalidad de disminuir costos de producción en los sistemas de CCR, las investigaciones han permitido el desarrollo de sistemas unificados, donde la CC y electrolizador están combinados en un solo dispositivo, por lo tanto, se puede decir que un sistema para la producción y consumo de  $H_2$  de forma práctica y limpia es la *Celda de Combustible Regenerativa Unificada (CCRU)*.

### 1.2.3. Celda de combustible regenerativa unificada (CCRU)

La producción de  $H_2$  y su posterior utilización como vector energético en electrolizadores y CC, son procesos que pueden ocurrir alternadamente en un mismo dispositivo basados en una MIP en un ciclo cerrado. Éste sistema es denominando como *Celda de Combustible Regenerativa Unificada (CCRU)* o *sistema reversible* [23]. Si la CC está diseñada para funcionar también en sentido inverso, es decir, como un electrolizador se puede decir, que la electricidad generada en la CC puede ser utilizada para convertir el agua ya obtenida, en  $H_2$  y  $O_2$  y así cerrar el ciclo [8].

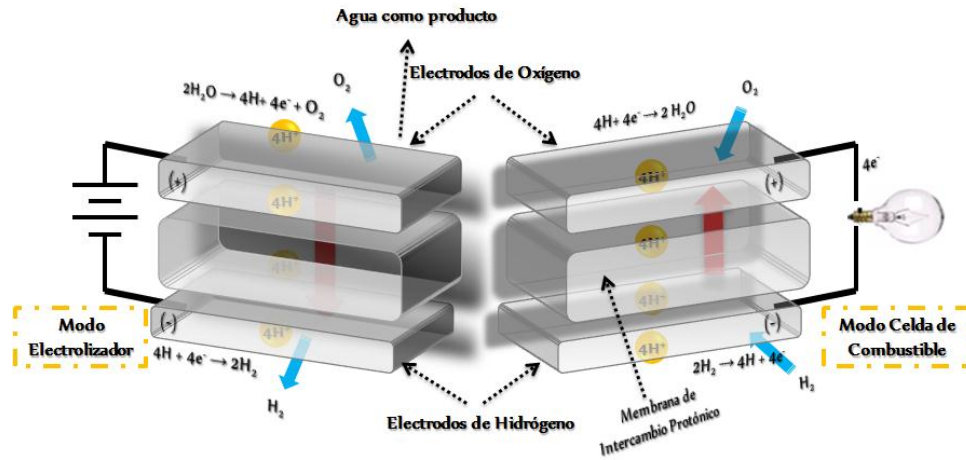
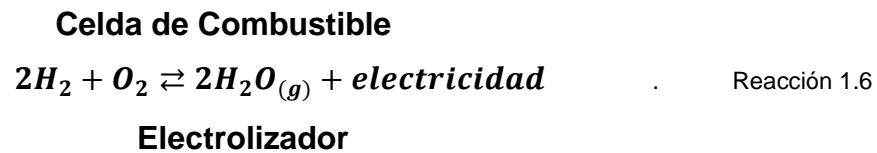


Figura 1.5. Sistema de una CCRU

La reacción global a la que obedece este ciclo se muestra a continuación [2]:



En comparación con la CC y un electrolizador por separado, las CCRU son más compactas y permiten la simplificación del sistema. Además, éstos pueden funcionar eficientemente a baja temperatura sin la necesidad de auxiliares de alimentación y proporcionar un funcionamiento estable incluso en presencia de un gran número de ciclos de arranque / apagado. No obstante, el diseño de un electrodo para la reacción de evolución de oxígeno (REO) en un electrolizador es diferente que la de un electrodo de CC donde ocurre la reacción de reducción de oxígeno, lo cual representa un reto importante en esta tecnología, por ello, la optimización del electrodo de oxígeno, es hasta ahora, el problema más grande a resolver dentro de las CCRU.

### 1.2.3.1. Reacciones limitantes para una celda de combustible regenerativa unificada

Dos son las reacciones relacionadas al oxígeno con respecto a las CC y electrolizadores: la RRO en la CCMIP y la REO en un electrolizador de agua tipo MIP

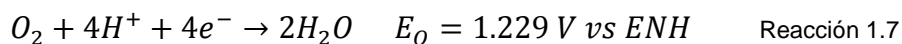
por sus características cinéticas, son las etapas limitantes en las CCRU según sea el modo de operación [24]. En la actualidad los esfuerzos principales se centran en estudios para obtener catalizadores bifuncionales que se desempeñen de manera satisfactoria en ambas reacciones de oxígeno y que soportes las diferentes condiciones de trabajo encontradas tanto en una CC como en un electrolizador. Generalmente se ha observado que la cinética y el mecanismo de reacción dependen de varios factores como lo son: el material electrocatalítico, tipo de electrolito, tamaño de partícula, naturaleza del soporte, entre otros.

### 1.2.3.1.1. Reacción de reducción de oxígeno en medio ácido

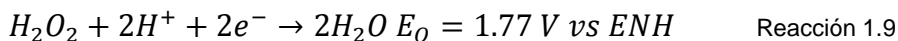
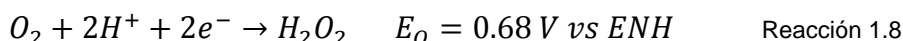
Durante los últimos 40 años han sido estudiados los mecanismos de reducción de oxígeno sobre Pt y otros metales nobles tales como Pd, Rh, Au, Ir y Ru. Generalmente se han observado que la cinética y el mecanismo de la reducción dependen de varios factores: material electrocatalítico, tipo de electrolito y tamaño de partícula entre otros [13,14].

La RRO en medio ácido procede por dos rutas vía directa 4 electrones y vía 2 + 2 electrones [25].

Vía directa:



Vía indirecta:



La ruta denominada directa de 4 electrones (Reacción 1.7) involucra varias etapas en las que el O<sub>2</sub> es reducido directamente a agua. Energéticamente es la ruta más deseable para que se lleve a cabo la RRO, ya que al no haber reacciones

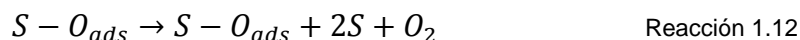
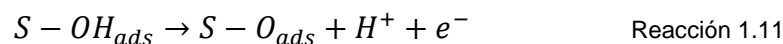
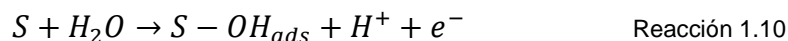
paralelas, todo el potencial aplicado se emplea en una sola reacción. Por otro lado, la trayectoria de 2+2 electrones (Reacciones 1.8 y 1.9), involucran especies peróxidos que están presentes en solución.

En las CC interesa siempre la conversión directa por 4 electrones, no sólo porque aumenta la eficiencia eléctrica sino también porque evita la formación de peróxido, que puede atacar químicamente los materiales de electrodo, particularmente al soporte de carbón. Este ataque puede llegar a ser suficiente para provocar la pérdida de contacto eléctrico entre las partículas metálicas y el soporte <sup>[26]</sup>.

### 1.2.3.1.2. Reacción de evolución de oxígeno en medio ácido

Respecto a la REO, también existen una gran cantidad de estudios y se señalan diversos mecanismos de reacción aplicables a diferentes materiales catalíticos <sup>[27,28]</sup>, en términos generales se ha observado que los materiales que funcionan para una de las reacciones, no siempre representan un buen catalizador para la otra <sup>[29]</sup>.

El siguiente ciclo de reacciones es generalmente propuesto para la REO



donde S representa un electrocatalizador en forma de óxido,  $OH_{ads}$  y  $O_{ads}$  son las especies hidroxilo y el átomo de oxígeno adsorbidos respectivamente <sup>[30]</sup>. La REO se lleva a cabo en un electrolizador y el principal problema en estos es la pérdida de sobrepotencial dentro del ánodo, donde toma lugar dicha reacción.

En la CCMIP, se utilizan catalizadores dispersos, en los cuales pequeñas partículas de catalizador son fijadas en un soporte adecuado, también formado por partículas pequeñas <sup>[31]</sup> y la reacción global está controlada por la reacción catódica, por ser ésta cercana a cinco órdenes de magnitud más lenta que la reacción anódica. Por el contrario, los electrolizadores no utilizan materiales como soporte, trabajan

solamente con catalizadores caros como  $\text{IrO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ , lo cual tiene un costo elevado en las CCRU, por ello, se buscan materiales que funcionen como soporte de estos tipos de electrocatalizadores que sean estables en condiciones ácidas, que tengan una buena conductividad eléctrica y que cuenten con una alta área superficial en referencia al carbón Vulcan, ésta última para anclar una cantidad pequeña de partículas metálicas sobre el soporte y así disminuir la cantidad de electrocatalizador y por ende los costos [10]. En la literatura se encuentran reportes de que los electrodos con materiales nanométricos tienen un alto desempeño para las reacciones de oxígeno y la alta actividad depende no solo del tamaño de las partículas de electrocatalizador sino también de la naturaleza del soporte y de los métodos de preparación [32].

Los electrodos basados en Pt soportados en Carbón Vulcan, usados actualmente en CC, se caracterizan por una baja actividad catalítica y estabilidad pobre a los altos potenciales de operación de CCRU (aproximadamente  $E = 1.2 \text{ V}$  y  $E > 1.6 \text{ V}$  vs ENH en CC y electrolizador respectivamente) [33,34]. Por un lado, se sabe que el Pt no es lo suficientemente electroactivo para catalizar la REO y, por otro lado, a los potenciales de trabajo de un electrolizador, el Vulcan sufre corrosión, lo que se puede traducir en la pérdida de contacto eléctrico con el material metálico electroactivo. Si las partículas de metal pierden el contacto con el soporte de carbón, tanto los electrones como los protones no pueden fluir, haciendo que por el aumento de la resistencia eléctrica el sitio quede inactivo [27].

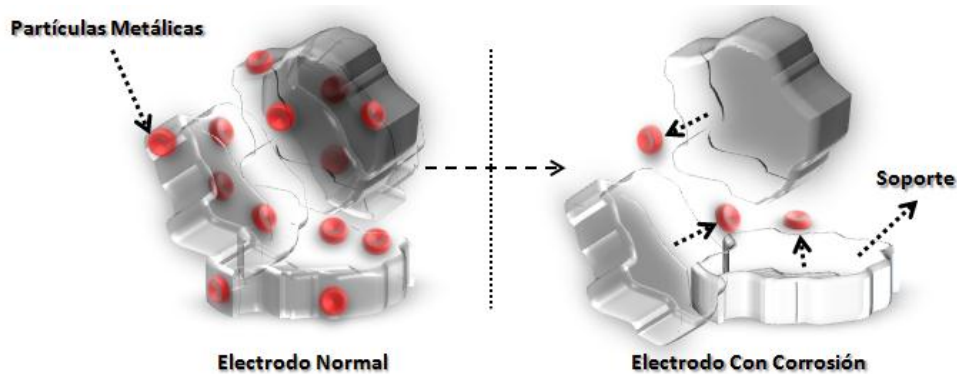


Figura 1.6. Esquema que muestra el efecto de la corrosión de carbón en los sitios de reacción en la capa del catalizador

Recientemente se ha señalado que las combinaciones de metales como Pt, Ir, Ru, Os y Rh son buenos candidatos como catalizadores para ser soportados en



algunos óxidos como los de Sn <sup>[35,36]</sup>. Por otro lado se ha encontrado que los óxidos de metales nobles como IrO<sub>2</sub> y RuO<sub>2</sub> presentan propiedades electrocatalíticas aceptables para la REO. De forma particular, el IrO<sub>2</sub> exhibe una alta actividad comparada con respecto a electrodos de Pt metálico, registrando sobrepotenciales menores o cercanos a 100 mV para una densidad de corriente de 1 A cm<sup>-2</sup> <sup>[37]</sup>. Mientras que el RuO<sub>2</sub> es un poco más activo para la REO comparado con el IrO<sub>2</sub>, pero su inestabilidad electroquímica limita su tiempo de operación a altos potenciales <sup>[38-40]</sup>.

En este contexto, una gran cantidad de investigaciones han sido dedicadas a la búsqueda de materiales electrocatalíticos que permitan disminuir las pérdidas energéticas en la electrocatálisis de la REO, pero las vertientes de las nuevas investigaciones se basan en el estudio síntesis de nuevos materiales diferentes al carbón, que pueda utilizarse como soporte de electrocatalizadores en los sistemas de CCRU.

### 1.2.3.2. Materiales en su uso como soporte para electrodos en las CCRU

Dentro de los catalizadores heterogéneos, se pueden distinguir dos tipos, másicos y soportados. Los másicos son aquellos en los que la fase activa constituye el conjunto del catalizador y los soportados en los cuales pequeñas partículas de material activo son fijadas en la superficie de otro material, un sólido inerte, llamado soportes.

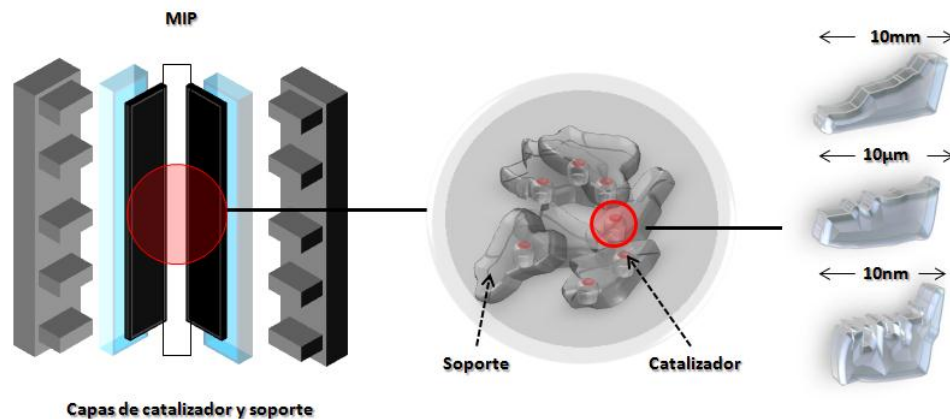


Figura 1.7. Partículas del catalizador metálico dispersas en el soporte, además de la porosidad del catalizador en distintas escalas

Los componentes catalíticamente activos de una mezcla catalizador - soporte, suelen ser metales caros, pero como están finamente dispersos, representan una

pequeña parte de la masa total. Además, un soporte adecuado, con elevada área superficial puede facilitar la dispersión de la fase activa e incrementar la actividad, dando lugar a altas velocidades de reacción con cortos tiempo y máxima producción. Los soportes pueden afectar a la selectividad de los catalizadores, al interaccionar químicamente con las fases activas, o bien, de modo estructural, favoreciendo la accesibilidad de determinados reactivos o la salida de determinados productos.

Factores que afectan a estas características suelen ser controlados, por la elección de la fase activa, así como la del soporte, además de la distribución de la fase activa en su superficie. La elección del soporte para una determinada fase activa en una mezcla es de vital importancia, debido a que el soporte puede influir en la velocidad y en el trascurso de las reacciones. En definitiva, la naturaleza del sistema de reacción limita el tipo de soporte, y el resto del catalizador. Así, el hecho de utilizar un determinado soporte no asegura altas dispersiones del metal, ya que las interacciones metal - soporte debidas a efectos tanto físicos como químicos influyen notablemente en la dispersión, y por tanto, en la actividad final. Estos efectos son:

- Efectos electrónicos que pueden producir una transferencia electrónica dando lugar a la formación de enlaces químicos.
- Formación de especies parcialmente reducidas del soporte en la superficie del metal.
- Formación de nuevas fases en la superficie, perjudicando la capacidad de adsorción de los catalizadores, pero también mejorar sus cualidades al restringir la movilidad.

La estructura porosa del soporte también influye notablemente en la fase activa, ya que las reacciones pueden ser muy dependientes de la velocidad de difusión de reactivos y productos y, además, la superficie de los soportes limita la cantidad de metal útil. Así, el soporte debe ser estable en las condiciones de proceso y no interaccionar con el disolvente o los productos de partida.

En este sentido, los materiales a base de carbón han sido empleados comúnmente como soportes en las CCMIP, de igual forma se sabe que el carbón es termodinámicamente inestable a las condiciones de operación de las CC y aún más a las condiciones de operación de los electrolizadores tipo MIP <sup>[29, 41]</sup>, pues al someterlos

a altos potenciales, estos se corroen, exhibiendo la formación de diferentes grupos funcionales.

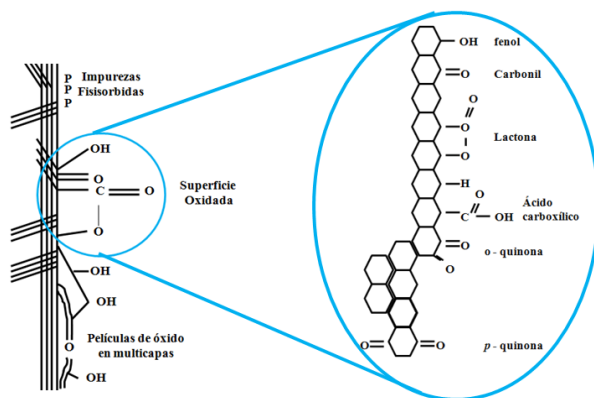
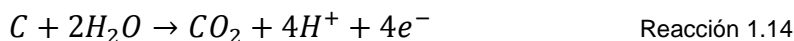


Figura 1.8. Representación esquemática de una superficie de carbono expresando algunos grupos funcionales superficiales posteriores a un tratamiento electroquímico <sup>[41]</sup>

La búsqueda de soportes para electrocatalizadores que puedan proveer una buena dispersión del material nanoparticulado en las CCRU con objeto de incrementar el área electroactiva de las partículas metálicas y estabilidad en ambientes ácidos, es uno de los retos más importantes en la actualidad <sup>[39]</sup>. La propiedad principal de estos soportes es tener una buena conducción electrónica. En CC es usado el carbono poroso como soporte o bien nanotubos de carbono <sup>[42]</sup>. No obstante, los potenciales anódicos para llevar a cabo la REO en un electrolizador son superiores a la oxidación del carbono dando lugar a la formación de CO<sub>2</sub> y en consecuencia la contaminación o bloqueo de sitios activos de las partículas metálicas.



$$E_0 = 0.207 \text{ V vs ENH a } 25^\circ \text{C}$$

Otra característica importante para un material como soporte es contar con una alta área superficial con referencia al Carbono poroso, además de alta resistencia a la corrosión en medios ácidos en un rango de potencial  $E = 0 - 2 \text{ V vs ENH}$ . Existe una variedad de materiales usados como soportes de electrocatalizadores en sistemas de CCRU, como M - TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, S - ZrO<sub>2</sub>, Sn - In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, el más común, Óxidos de Titanio Fase Magnéli que son un cerámico conductor, comercialmente llamado Ebonex<sup>®</sup>, que consiste en composiciones subestequiométricas de Óxidos de Titanio

de fórmula general  $Ti_nO_{n-1}$  (donde  $n$  toma valores entre 4 y 10) [43-45]. Estudios han demostrado que el Ebonex®, debido a las propiedades que presenta en medio ácido, es una alternativa para su uso como soporte en CCRU, sin embargo, este material tiene un área superficial baja ( $1 - 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) en comparación al Vulcan XC - 72 ( $244 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [46]. Por otro lado, los materiales basados en óxidos de estaño han jugado un papel importante en la electroquímica debido a su estabilidad y su conductividad relativamente alta.

### 1.2.3.2.1. Características estructurales de $\text{SnO}_2 - \text{Sb}$ (ATO) como soporte para las CCRU

El óxido de estaño es un material semiconductor con gran estabilidad química y mecánica. Además cuenta con una fase estable en la disposición tetragonal de los átomos conocida como rutilo o casiterita. Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación planar, Figura 1.9. Los parámetros de red son  $a = 4.7373 \text{ \AA}$  ( $a = b$  en la estructura tetragonal) y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ .

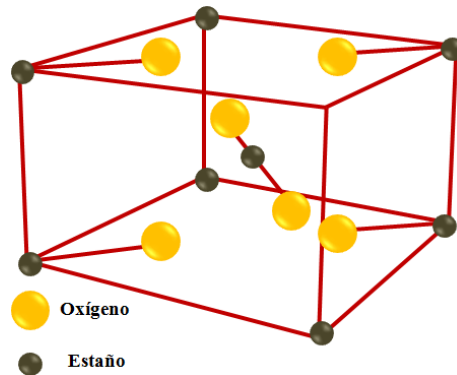


Figura 1.9. Celda unitaria de la estructura del  $\text{SnO}_2$ .

La conductividad eléctrica del óxido de estaño se origina por la presencia de vacancias de oxígeno o niveles donadores de energía nativos, dando lugar a un semiconductor extrínseco tipo-n con amplio bandgap ( $E_g \sim 3.6 \text{ eV}$ ) y una resistencia eléctrica que varía de  $10$  a  $10^6 \text{ } \Omega \text{ cm}$  dependiendo de la temperatura y de la estequiometría del óxido [48]. Así dopantes extrínsecos pueden aumentar la concentración de portadores de carga en el  $\text{SnO}_2$  aumentando la conductividad eléctrica, los más comunes son Sb, F, y Mo, sin embargo, se ha encontrado que la

resistividad eléctrica decrece de  $10^{-2} - 10^{-3}$  cuando el  $\text{SnO}_2$  es dopado con iones pentavalentes como el  $\text{Sb}^{5+}$ , además de brindar estabilidad química en medios ácidos.

Los niveles donadores de energía del óxido de estaño tienen energías de 0.03-0.04 eV y 0.14-0.15 eV por debajo del límite inferior de la banda de conducción, y se atribuyen generalmente a la mono y doble ionización de las vacancias de oxígeno [51]. A temperaturas por debajo de 400 °C la concentración de esas vacancias de oxígeno pueden considerarse constantes, la posición de nivel de Fermi es fija y está entre el límite inferior de la banda de conducción y la posición intrínseca del nivel de Fermi (que está muy cercana al “gap”) [52,53].

Los átomos de impurezas con 5 electrones de valencia como el  $\text{Sb}^{5+}$ , producen semiconductores tipo n, por la contribución de electrones extras. Mientras que los átomos de impurezas con 3 electrones de valencia como el  $\text{B}^{3+}$ , producen semiconductores tipo - p, por la producción de un “hueco” o deficiencia de electrón, Figura 1.10. [48, 49].

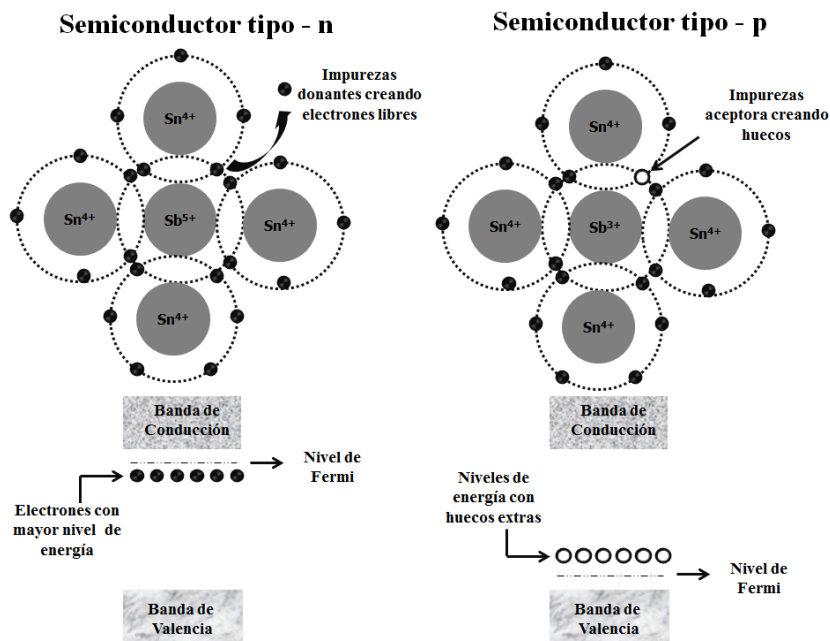


Figura 1.10. Diagrama de semiconductores tipo - n y tipo - p y sus bandas de energía.

La aplicación de la teoría de bandas a los semiconductores tipo - n y tipo -p muestran que los niveles adicionales se han añadido por impurezas. En un semiconductor tipo - n como en el  $\text{SnO}_2$  hay electrones con niveles de energía cerca de la parte superior de la banda prohibida, de modo que pueden ser fácilmente excitados hacia la banda de conducción. En el material tipo - p, los huecos adicionales

en la banda prohibida, permiten la excitación de los electrones de la banda de valencia, dejando huecos móviles en la banda de valencia [50].

Estudios recientes sobre SnO<sub>2</sub> han demostrado que éste material cerámico dopado con Sb (ATO), significan un nuevo campo en el estudio de soportes para electrocatalizadores en CC de baja temperatura [54-56], debido al aumento en la conductividad eléctrica cuando es dopado con Sb<sup>+5</sup> [57,58]. Además el ATO tiene características de una alta resistencia a la corrosión en medios ácidos [59]. Los estudios indican que el ATO podría emplearse como soporte de electrocatalizadores para las reacciones del oxígeno en CCRU [11,60,61] reportándose una mejora en la estabilidad del soporte respecto al Carbón Vulcan, no obstante, de acuerdo a su pobre área superficial (47 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y tamaño promedio de partícula de 30 - 40 nm en referencia al Carbón Vulcan (240 - 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), surge la necesidad de modificar superficialmente al ATO, para tener como resultado un material mesoporoso y por ende un aumento en su área superficial [62-66].

#### **1.2.3.2.2. Dodecilamina como tensoactivo para la modificación superficial de SnO<sub>2</sub> – Sb (ATO)**

De manera general, los tensoactivos o surfactantes son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, por ejemplo, dos líquidos insolubles uno en otro, tomando en cuenta que la tensión superficial de un líquido es la cantidad necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Así, dentro de este trabajo se buscan materiales que funcionen como tensoactivos, incorporándose dentro de la estructura primaria en el proceso de síntesis a baja temperatura y que con el aumento de la misma, éste tensoactivo se descomponga dejando una mayor cantidad de poros en la estructura del ATO, obteniendo un aumento en el área superficial.

De acuerdo a la literatura, la dodecilamina es un compuesto orgánico que funciona como surfactante para este tipo de materiales, puesto que tienen la capacidad de generar una estructura micelar durante el proceso de síntesis (Figura 1.11) que puede ser recubierta con los precursores y que por medio de la eliminación del surfactante sea obtenida una estructura mesoporosa del soporte con el consecuente aumento del área superficial [71].

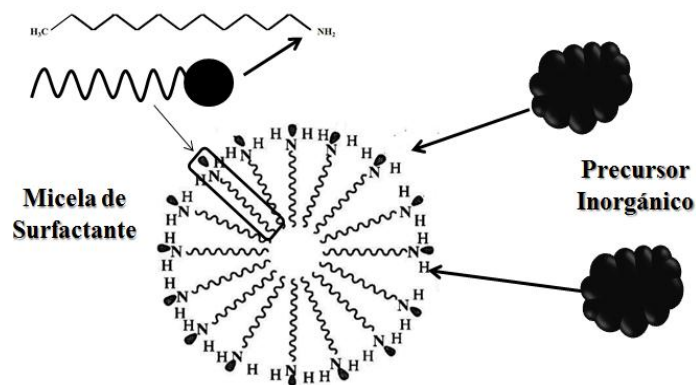


Figura 1.11. Estructura micelar de la dodecilamina

La síntesis de partículas de óxidos cerámicos es un campo de gran interés científico y tecnológico debido a las propiedades físicas y químicas que ellas presentan (Klanbunde, 2001; Edelstein y Cammarata, 2002). La estructura cristalina, el tamaño y forma de las partículas, así como sus características superficiales, dependen de la ruta de síntesis utilizada para su obtención. Esto exige conocer más en detalle los métodos de síntesis de los polvos cerámicos para garantizar la calidad del producto y sus propiedades, y por lo tanto las características del dispositivo final que se fabrique con esta materia prima.

El SnO<sub>2</sub> como soporte de electrocatalizadores en sistemas de CCRU puede ser sintetizado por varias técnicas, éstas incluyen: hidrotérmico, precipitación, combustión, rocío pirolítico, descomposición térmica y el método de Sol – Gel que emplea alcóxidos [43,67]. Dentro de éstas técnicas, el método de Sol – Gel ha atraído mayor atención para la preparación de ATO por sus ventajas, tales como la excelente homogeneidad, fácil control del nivel de dopado, altas áreas superficiales, gran porosidad, buena conductividad eléctrica, equipos de procesamiento de bajo costo y resistente a la corrosión [69].

### 1.2.3.2.2. Características básicas del método Sol - Gel

De forma general, el proceso Sol – Gel involucra la formación de un sol seguida por la de un gel. Normalmente se utilizan dispersiones coloidales o precursores inorgánicos como material precursor. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en un medio diferente al de las partículas. A su vez los coloides son partículas sólidas con diámetros de 1 – 100 nm y se mantienen unidas mediante fuerzas electrostáticas del tipo Van de Waals [69]. El sol puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos

(evaporación, reacciones de condensación, etc.) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel, que es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro [70, 71].

Las principales reacciones involucradas en esta técnica son: hidrólisis (formación del sol) de un alcóxido metálico mediante la adición de agua o una solución de agua/alcohol obteniéndose especies  $M - OH$  sumamente reactivas y la condensación de estas especies mediante los mecanismos en competencia de alcoxlación, oxolación y olación (formación del gel), seguido por el añejamiento y secado de los geles a temperatura ambiente, y finalmente su tratamiento térmico.

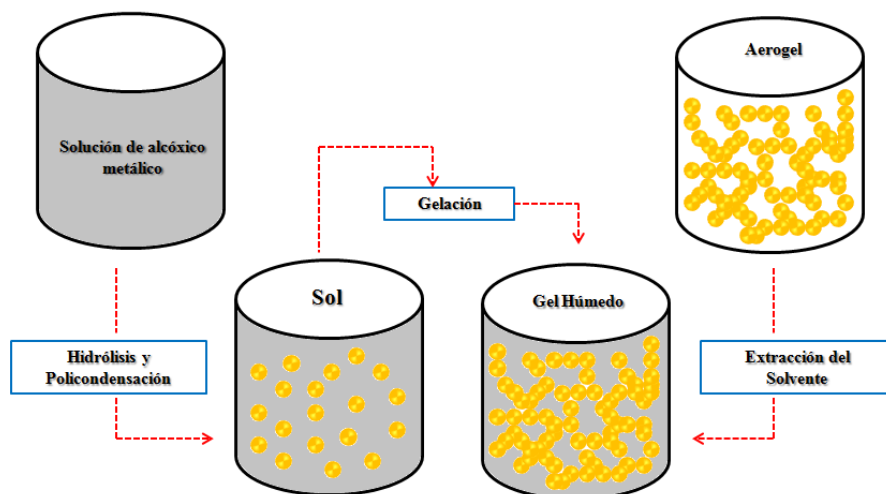


Figura 1.12. Procedimiento del método de Sol – Gel

Por otro lado, los catalizadores ácidos o básicos pueden influir en las velocidades tanto de la hidrólisis como de la condensación y en la estructura del producto condensado. Los ácidos sirven para protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes. En condiciones básicas la reacción sigue un mecanismo de sustitución bimolecular. De esta manera, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de cadenas lineales, produciendo especies más compactas altamente ramificadas. La síntesis de materiales por Sol – Gel puede realizarse en condiciones ácidas, básicas o neutras, para ello se pueden usar diferentes catalizadores de hidrólisis. En la síntesis de materiales gelados a pH ácido, se usan ácidos fuertes como  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$ , etc., así como débiles como el ácido acético, oxálico o fórmico. Para gelación a pH básico se emplea amoníaco. En condiciones ácidas la hidrólisis ocurre muy rápido



mientras que la reacción de condensación ocurre lenta y el tiempo para la formación del gel se incrementa, además la condensación catalizada por un ácido es rígida principalmente hacia la finalización de polímeros más lineales y menos ramificados y por ende partículas de tamaño menores que las catalizadas por bases <sup>[63]</sup>.

# **CAPÍTULO 2.**

**Síntesis y Caracterización  
Fisicoquímica de SnO<sub>2</sub>  
dopado con Sb (ATO)**

### 2.1. Introducción

Los materiales en su uso como soporte para electrocatalizadores, tienen que ofrecer una gran área superficial junto con una alta conductividad electrónica y resistencia a la corrosión. La principal ventaja del carbón, es alta área superficial en combinación con la conductividad eléctrica excelente. La capacidad de lograr una gran dispersión y la homogeneidad de la composición de las partículas de metal en el soporte, es otro requisito importante para una actividad electrocatalítica mejorada, para lo que también responde el carbón. Por lo tanto, este material es actualmente el más utilizado como soporte de catalizadores. Sin embargo, la gran desventaja del carbón es la falta de estabilidad a altos potenciales anódicos en los electrocatalizadores, donde la evolución de oxígeno se lleva a cabo. Por esta razón, la aplicación de catalizadores soportados en carbón en la electrólisis del agua es restringida. Recientemente, el ATO ha sido investigado como un soporte sustituto de carbón, ya que cuenta con una mayor estabilidad a la oxidación y el SnO<sub>2</sub> al ser dopado con Sb adquiere una relativa buena conductividad eléctrica, no obstante, debido a su baja área superficial, surge la necesidad de modificar este material para mejorar sus propiedades morfológicas. Debido a sus propiedades y de acuerdo a la literatura, el material que se sugieren como candidato para agregarlo en la matriz del ATO es la dodecilamina.

Para la inclusión de este nuevo material se propuso estudiar la síntesis con el método de Sol – Gel debido a sus ventajas, tales como: la excelente homogeneidad, fácil control del nivel de dopado, altas áreas superficiales, gran porosidad.

Fueron realizadas cinco síntesis, desde SnO<sub>2</sub> en condiciones ácidas y neutras hasta llegar al ATO – Modificado, con las correspondientes alteraciones en cada síntesis de acuerdo a la literatura y con objeto de aumentar la conductividad eléctrica y el área superficial <sup>[70,71]</sup>.

## 2.2. Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> ácido y neutro

En esta sección se indica la ruta de síntesis para la obtención de SnO<sub>2</sub> ácido y neutro.

### 2.2.1. Metodología Experimental

Los polvos fueron obtenidos utilizando ter - butóxido de estaño (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>Sn ≥ 98%), etanol anhidro (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ≥ 99,7%), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), dodecilamina (CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> ≥ 99%), agua desionizada. Todos los reactivos fueron grado analítico, Sigma Aldrich.

#### 2.2.1.1 Preparación de SnO<sub>2</sub> ácido y neutro

Como fuente de partida y con objeto de base, fue sintetizado en SnO<sub>2</sub> – neutro con una relación (1 mol t – BuOSn: 78.39 mol EtOH: 160 mol H<sub>2</sub>O) como sigue: en atmosfera inerte de N<sub>2</sub> y a temperatura ambiente fue mezclado etanol con el precursor de Sn, el cual fue agregado por goteo a una velocidad de 0.6 ml / min. La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 min. Posteriormente, para la reacción de hidrólisis se agregó agua por goteo con un flujo de 0.6 ml / min y nuevamente la mezcla permaneció en agitación vigorosa por un t = 1h. A continuación, el gel resultante se dejó reposar durante un día para luego ser lavado y filtrado con agua desionizada a 80 °C. Después se dejó secar durante un día a temperatura ambiente para ser triturado en un mortero de ágata y finalmente fue llevado a un proceso de calcinación, primero a una T =110 °C por t = 18 h a una velocidad de calentamiento de 2 °C / min y luego una T = 550 ° C por t = 12 h a una velocidad de calentamiento de 1.5 °C / min.

Posteriormente, fue sintetizado un nuevo SnO<sub>2</sub> pero ahora en condiciones ácidas, utilizando HNO<sub>3</sub> <sup>[63]</sup>. Éste fue agregado para completar la reacción de hidrólisis en una concentración de 0.1 M de HNO<sub>3</sub> y manteniendo las condiciones de síntesis.

### **2.2.1.2. Caracterización fisicoquímica**

En términos generales, la caracterización se refiere al establecimiento de las características del mismo a partir del estudio de alguna de sus propiedades físicas, químicas y estructurales. Las técnicas fisicoquímicas que en este trabajo tuvieron lugar, fueron las siguientes:

#### **2.2.1.2.1. Análisis termogravimétrico (ATG)**

El proceso de descomposición de los polvos durante el calentamiento térmico fue caracterizado por análisis termogravimétrico usando un MOM – Budapest OD – 103 en un rango de temperatura de 0 °C a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C / min.

#### **2.2.1.2.2. Difracción de rayos – X (DRX)**

Los datos de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW – 1050 X´difractometer usando una radiación de Cu K $\alpha$  = 1.5487 Å Los patrones de difracción fueron corridos en un rango de  $2\theta = 10 - 100^\circ$  con un paso de 0.02 °.

#### **2.2.1.2.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM, por sus siglas en Inglés)**

Las micrográficas de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) se obtuvieron empleando un microscopio JEM 2200FS, operando a un potencial de aceleración de 15 kV.

#### **2.2.1.2.4. Área superficial específica, Brunauer – Emmett – Teller (BET)**

La capacidad de adsorción de las nanopartículas fue controlada por fisisorción de nitrógeno a -196 °C usando un analizador de área superficial Grimm BET.

### 2.2.1.3.5. Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica de los soportes fueron obtenidas a través de la técnica de las cuatro puntas con un sistema Agilent 4338B Milliohmmeter imponiendo una corriente de 100 mA.

Fue construida una capsula de acrílico con las medidas que se indican en la Figura 2.1.

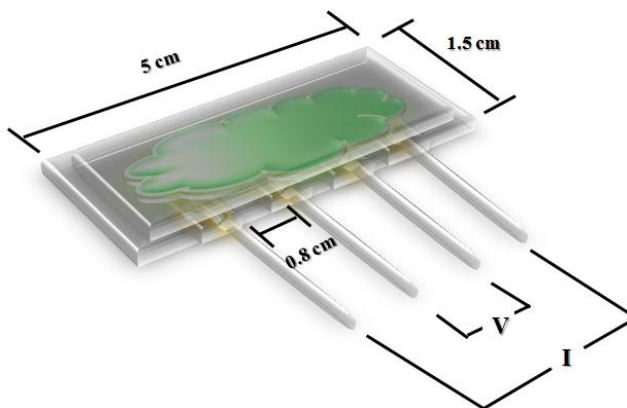


Figura 2.1. Arreglo para la medición de la conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas

Una pequeña y delgada película de polvo se introduce de manera homogénea a lo largo de la capsula de acrílico, con objeto de que las cuatro puntas alternadas ( $I$  y  $V$ ), se encuentren en unión con el polvo y evitando perder el contacto eléctrico. Finalmente, la capsula es cerrada a presión constante y se realizan las mediciones <sup>[73]</sup>.

## 2.2.2 Resultados y discusión

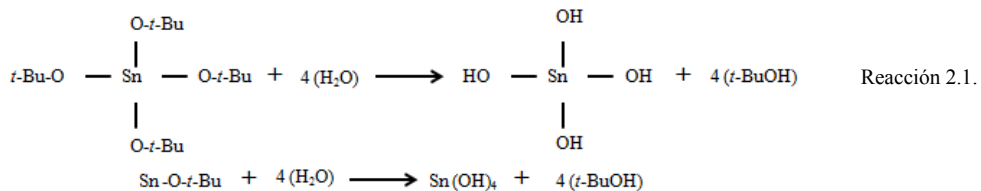
El método de síntesis tiene un papel importante sobre las características que puede adquirir el material a sintetizar. Por esta razón, es importante una adecuada selección del método de preparación, de acuerdo a la aplicación y la forma del material que se desea obtener.

### 2.2.2.1. Síntesis de SnO<sub>2</sub> en condiciones ácidas y neutras

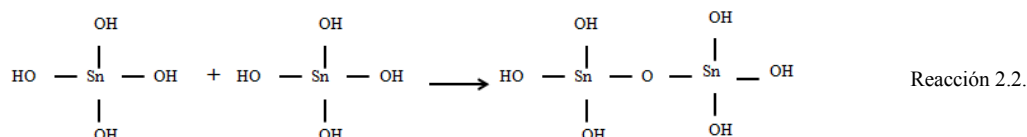
En nuestro caso, el proceso de sol – gel consiste en formar un gel a partir de una solución de alcóxido de estaño en medio alcohólico, en donde la consistencia final es

gelatinosa y de color blanco, como se muestra en la Figura 2.2. Las reacciones propuestas son las siguientes:

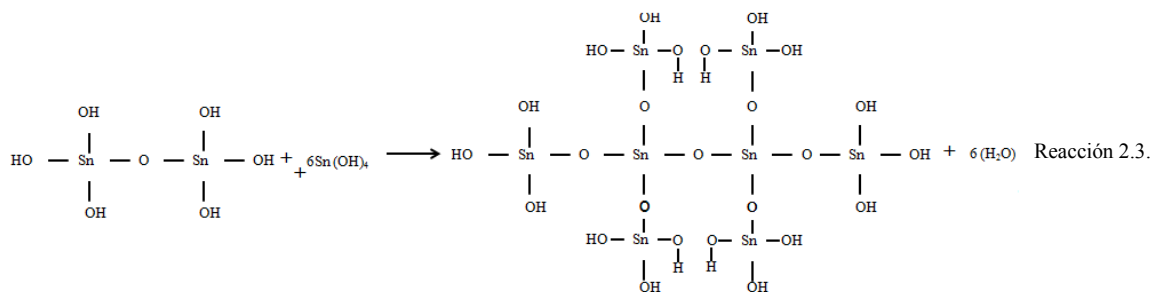
- a) Hidrólisis. El alcóxido en presencia de agua y solvente se hidroliza, y los productos se condensan para formar un gel.



- b) Interacción de la reacción de hidrólisis con la reacción de condensación. En la polimerización reaccionan los grupos alcóxidos (M-OR) con los grupos hidroxilo (M-OH), para formar los metalozanos (M-OM). En esta etapa se determina la estructura y propiedades primarias de los geles.



- c) Reacción de condensación



Para el caso del gel catalizado por ácido, se obtuvo un gel de color azul suave, mientras que para el neutro un blanco lechoso como se muestra en la Figura 2.2.



Figura 2.2. Imagen del gel obtenido bajo a) condiciones ácidas y b) neutras

Con el progreso de la reacción de condensación, el alcóxido produce un gel polimérico que consiste, en este caso, de enlaces Sn - O - Sn interconectada en tres dimensiones. En este proceso, el catalizador juega un papel importante, pues a pH bajos, las partículas pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar a un gel polimérico, a otra escala de tamaños. En el caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven, formando un gel coloidal. Una consecuencia de lo planteado, es que la formación de geles coloidales serán de menor área superficial y menos densidad. Algunos autores <sup>[74]</sup> concluyen que la estructura en el punto de gelificación es muy variable, dependiendo de factores como el pH, la temperatura y concentración, lo que da lugar a diversos resultados, como racimos extensos, estructuras coloidales frente a poliméricas y una distribución homogénea de tamaños.

Después del proceso de secado y filtrado del gel, se obtuvo un polvo de color blanco para ambas síntesis, siendo un color más claro para el ácido. Al término de tratamiento térmico, se obtienen polvos con un cambio de color blanco a verde oscuro y para ambos, como se muestra en la Figura 2.3.

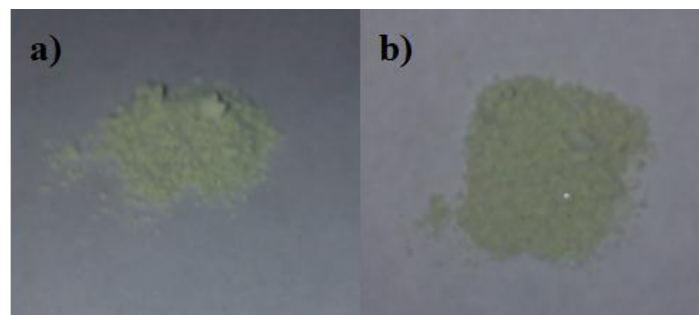
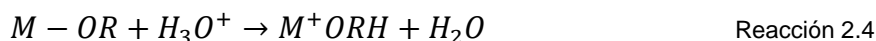


Figura 2.3. Polvos obtenidos por la metodología de Sol - Gel a) ácido y b) neutro



Por un lado, en condiciones básicas la reacción sigue un mecanismo de sustitución bimolecular. De esta manera, la condensación básica debe conducir a cadenas ramificadas en lugar de cadenas lineales. Por otro lado, las condiciones ácidas pueden influir en las velocidades de hidrólisis, condensación y en la estructura del producto condensado [62]. En este caso, el HNO<sub>3</sub> tiene la función de protonar a los grupos alcoxi, promoviendo la cinética de la reacción mediante la producción de buenos grupos salientes como se muestra en la siguiente reacción:



### 2.2.2.2. Análisis termogravimétrico (ATG)

Para seguir los procesos presentes en el tratamiento térmico de los materiales sintetizados, se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico,.

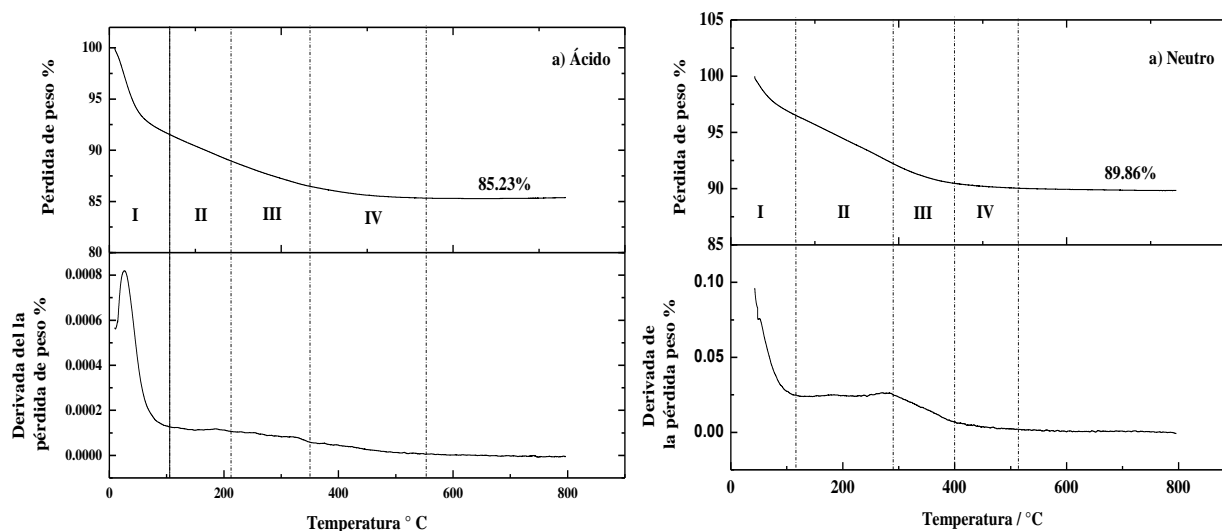


Figura 2.4. Curvas de TGA para los geles de las muestras a) ácido y b) neutro

Ambas muestras manifiestan la principal descomposición térmica entre los 10 °C y 110 °C (I) asociada a la eliminación de agua físicamente adsorbida. En la Figura 2.4. a) y b) se observa la pérdida de agua quimisorbida dentro de la red, en un rango de temperatura de 110 °C a 210 °C para las condiciones ácidas y de 120 °C a 290 °C para la síntesis neutra (II). Posteriormente se observa un cambio de pendiente en ambas muestras, a temperaturas de 215 °C a 350 °C y 295 °C a 400 °C ácido y

neutro, respectivamente, debido que en este proceso, se deshidroxila la muestra, removiendo el líquido de la estructura porosa interconectada para la formación del xerogel (III) <sup>[63]</sup>. Los cambios presentes a temperaturas de 350 °C a 550 °C y 400 °C a 520 °C a) y b), respectivamente, se asocian con reacomodo de los átomos para formar una estructura cristalina (IV). Existe una pérdida de peso mayor en las condiciones neutras que en las ácidas, obteniendo valores de 85.23% y de 89.86, respectivamente. Puesto que a condiciones ácidas tienden a formarse poros más pequeños que en condiciones neutras, de esta manera dificultando extraer los restos del ácido y agua que se encuentran aún dentro de la interconexión de las redes, es por ello que a condiciones ácidas los valores de temperatura para los procesos antes mencionados tienden a aumentar.

### 2.2.2.3. Análisis por difracción de rayos – X (DRX)

En la Figura 2.5., se muestran los patrones de difracción de rayos – X de las muestras a) ácida y b) neutra calcinadas a 550 °C durante 12 horas.

Ambas muestras de la Figura 2.5., revelan picos más intensos y representativos a valores de  $2\theta = 26.29$  y  $2\theta = 26.27$ , mostrando el plano preferencial (1 1 0), seguido por el plano (1 0 1) con valores de  $2\theta = 33.58$  y  $2\theta = 33.56$  y finalmente el plano (2 1 1) a valores de  $2\theta = 37.68$  y  $2\theta = 37.66$ , ácido y neutro, respectivamente; los cuales se asocian con el SnO<sub>2</sub> con estructura cristalina cassiteria (Ficha JCPDS 41 -1445).

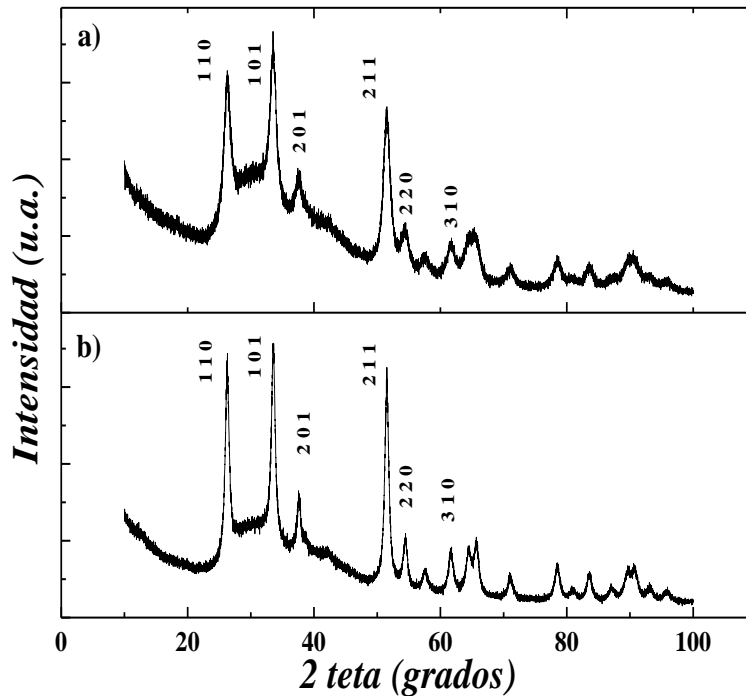


Figura 2.5. Patrones de XRD a) ácido y b) neutro, calcinados a 550 °C

Para el caso del polvo sintetizado en condiciones ácidas y de acuerdo al difractograma de la Figura 2.5., se observa una estructura con mayores contribuciones amorfas en comparación con el material sintetizado en condiciones neutras, asociado al efecto del  $\text{HNO}_3$ , pues éste ocasiona que la reacción de condensación sea lenta, además de llevar principalmente hacia la finalización de polímeros más lineales y menos ramificados y con tamaños de partículas más pequeñas llevando a materiales más amorfos <sup>[62]</sup>.

Una aproximación para obtener el promedio del tamaño de cristal ( $D_{110}$ ) para de cada muestra puede ser determinado a partir de los patrones de difracción usando la ecuación de Debye – Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad \text{Ecuación 2.1.}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de los Rayos – X (0.154187 nm para  $\text{Cu K}\alpha$ ),  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $k = 0.94$  y  $\beta$  es el FWHM, el ancho de pico principal medido a la mitad. El promedio del tamaño de cristal ( $D_{110}$ ) correspondiente al plano (1 1 0) de las nanopartículas del  $\text{SnO}_2$  sintetizado a condiciones ácidas y neutras se muestran en la Tabla 2.1., donde se registra en condiciones ácidas un tamaño de

crystal con un valor de  $D_{110} = 3.714$  nm, siendo menor que para el sintetizado en condiciones neutras con valor de  $D_{110} = 3.761$  nm, así como un aumento en el área superficial. Estos valores son congruentes con la literatura, pues se sabe que a condiciones ácidas la hidrólisis ocurre muy rápido mientras que la reacción de condensación ocurre lenta, además la reacción de condensación catalizada por un ácido es rígida y dirigida principalmente hacia la finalización de polímeros más lineales y menos ramificados y por ende partículas de tamaño menores que las catalizadas por bases.

Tabla 2.1 *Tamaños de partícula, volumen de poro total, valores de BET, de dos muestras ácida y neutra sintetizadas por el método de sol – gel*

Muestra	$D_{110}$ (Å)	Tamaño promedio de cristal (nm)	Volumen de poro total ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Diámetro de Poro (Å)	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Ácido	3.714	8.6	0.0961	79.04	38.3
Neutro	3.761	12.8	0.0932	165.3	26.1

#### 2.2.2.4. Análisis de Área Superficial, Brunauer - Emmett – Teller (BET)

Los resultados experimentales obtenidos de área superficial por el método de Brunauer - Emmett – Teller (BET) son mayores para la muestra preparada en condiciones ácidas que el sintetizado en condiciones neutras,  $S_{BET} = 38.39 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $S_{BET} = 26.14 \text{ m}^2/\text{g}$ .

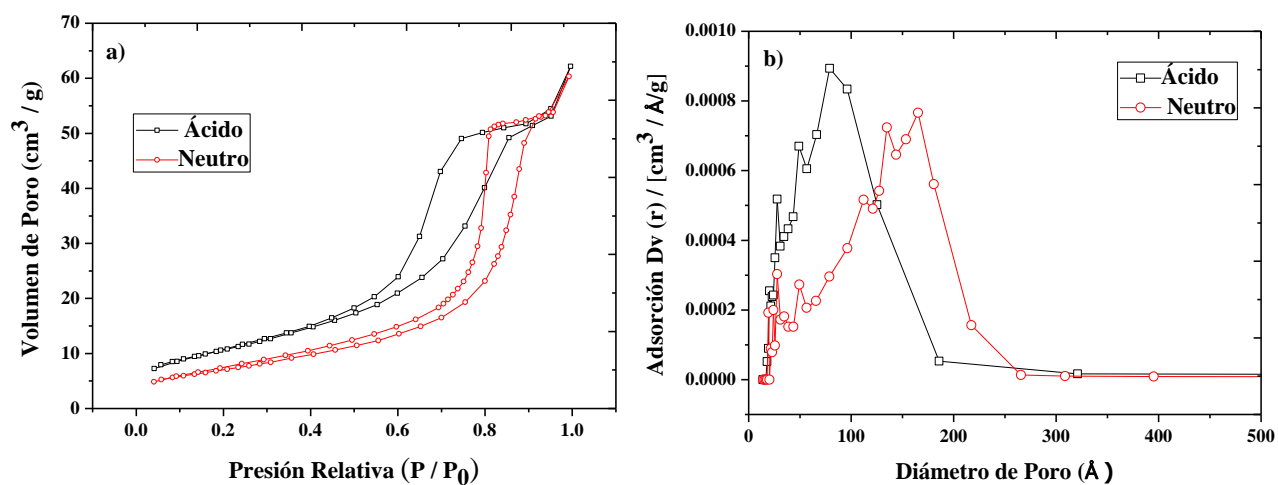


Figura 2.6. a) *Isotermas de adsorción y desorción, b) Distribución del diámetro de poro en desorción de nitrógeno*

Un análisis más detallado se completa con los gráficos de distribución de tamaño de poro y las isothermas por desorción y desorción de  $N_2$  mostrados en la Figura 2.6. a) y b). Las isothermas para ambas condiciones, de acuerdo a la IUPAC, son del tipo IV, características de sólidos mesoporosos donde se produce la adsorción en multicapas, en la cual se refleja una zona central de la isoterma ascendente a medida que se absorben más capas sobre la superficie del sólido <sup>[75,76]</sup>. Otra propiedad de las isothermas en los materiales sintetizados, es la posibilidad de desarrollar ciclos de histéresis, es decir, las curvas de adsorción y desorción no coinciden, debido a la condensación en capilares de forma irregular. Durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo al llegar a la presión correspondiente al tamaño del interior del poro, pero durante la desorción se vacía por completo al reducirse la presión de valor correspondiente al tamaño de la garganta. Esta diferencia entre la presión de llenado y vaciado de un poro es la que genera la histéresis <sup>[77-79]</sup>. Ésta histéresis ocurre en materiales con distribución de tamaños de poro y morfología no muy definida como el gel de sílice.

Por otro lado, en la Figura 2.6. b), se observa una mayor distribución en el diámetro de poro en condiciones ácidas evidenciando la formación de mesoporos, además se hace visible un máximo con valor de 65.19 nm, mientras que para el sintetizado en condiciones neutras la distribución de diámetro de los poro se encuentra en rango mayor, observando un máximo a un valor de 109.3 nm, lo cual relacionado con las curvas termogravimétricas de la Figura 2.4., confirma que para condiciones ácidas se beneficia el crecimiento en las redes interconectadas ramificadas linealmente con la generación de poros en el intervalo 2 a 50 nm y por ende un aumento en el área superficial.

De forma complementaria, de la literatura se sabe que el análisis de los productos de la reacción entre una cantidad de agua no estequiométrica y el alcóxido, muestran que el grado de polimerización depende fuertemente del número de moles de agua adicionada, es decir, si la relación  $H_2O$  / alcóxido es mayor que la estequiométrica, la hidrólisis es mayor y los productos polímeros son altamente ramificados, generando áreas superficiales mayores <sup>[54]</sup>.

### 2.2.2.5. Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-AR)

La Figura 2.7., muestra las imágenes de METAR de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> en condiciones a) ácidas y b) neutras.

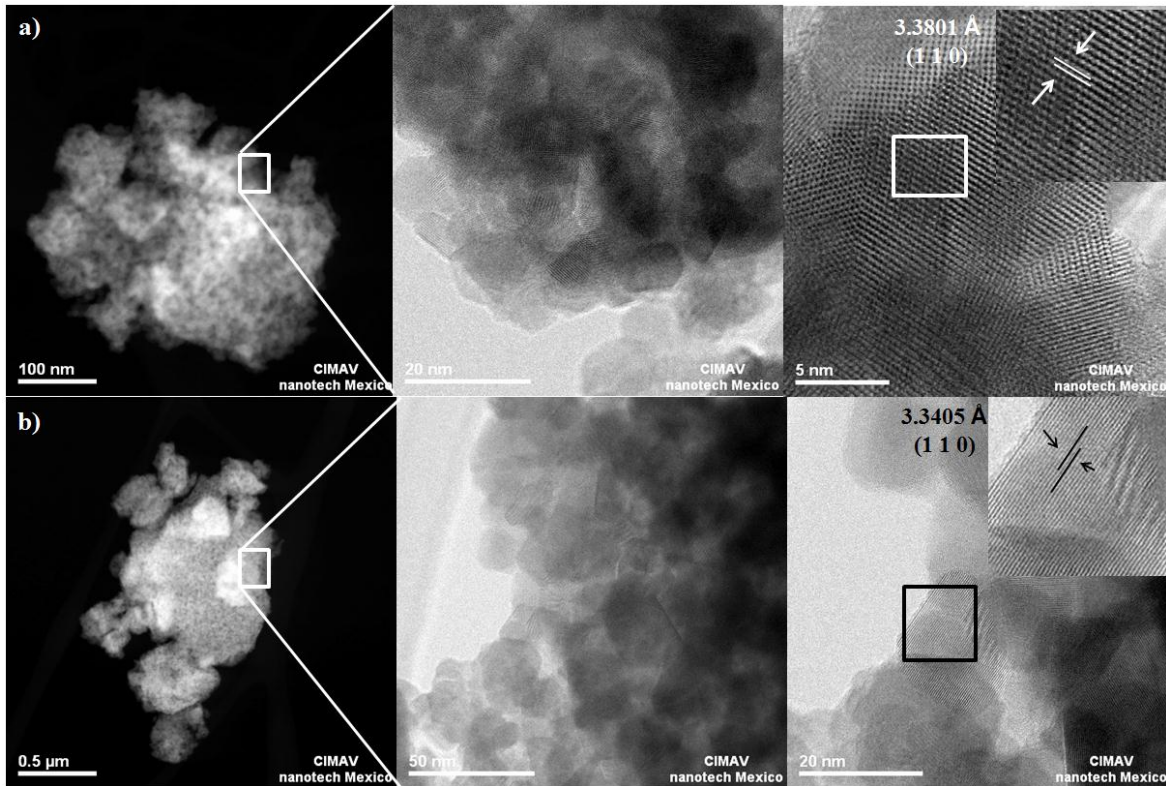


Figura 2.7. Imágenes de METAR para las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> a) ácido y b) neutros calcinados a 550 °C

En ambas imágenes se puede observar partículas esféricas y uniformes, además el patrón de difracción (inserción Figura 2.7.), obtenido a través de la transformada rápida de Fourier, muestra partículas de SnO<sub>2</sub> con cierto grado de cristalinidad, además fueron obtenidas las distancias interplanares para ambas muestras. En condiciones ácidas se obtuvo una distancia interplanar de: 3.3801 Å y para el material neutro de: 3.3405 Å, reflejando la formación de la estructura cristalina casiterita.

En la Figura 2.8. a) y b), se muestra un análisis más detallado de varias micrografías tanto para las condiciones a) ácidas y b) neutras, permitiendo la estimación de diámetros promedio de las partículas primarias. El tamaño promedio de las partículas fue entre 5.75 nm y 6.85 nm, ácido y neutro, respectivamente.

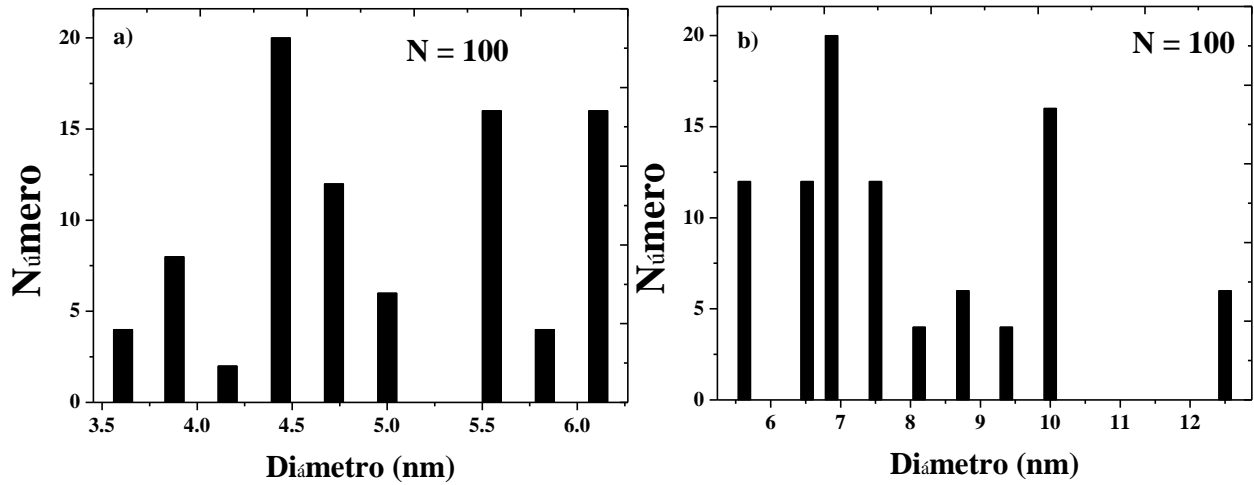


Figura 2.8. Análisis de la distribución de tamaño de partícula en condiciones a) ácidas y b) neutras

### 2.2.2.6. Medidas de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas

La forma más simple de medir resistividad específica de un material es utilizando el método de las cuatro puntas, colocando una película delgada y compacta de la muestra sobre una superficie aislante, Figura 2.1. Se aplica una corriente pequeña entre los contactos externos, midiendo la diferencia de potencial entre los contactos internos y, mediante la ley de ohm, se calcula la resistencia.

$$R = \frac{V}{I} \quad \text{Ecuación 2.2.}$$

En la Tabla 2.2., se muestran los datos de resistividad y conductividad eléctrica para los polvos sintetizados en condiciones ácidas y neutras, y con fines comparativos, también fueron obtenidos los datos correspondientes para el Carbón Vulcan XC-72 y Ebonex® comercial.

Tabla 2.2. Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas

<b>Material</b>	<b>Resistividad (<math>\Omega\text{cm}</math>)</b>	<b>Conductividad Eléctrica (<math>\text{Scm}^{-1}</math>)</b>
<b>SnO<sub>2</sub> – ácido</b>	2.2 x 10 <sup>4</sup>	4.4 x 10 <sup>-7</sup>
<b>SnO<sub>2</sub> – Neutro</b>	1.6 x 10 <sup>4</sup>	6.0 x 10 <sup>-7</sup>
<b>Carbón Vulcan X -72</b>	1	1
<b>Ebonex® comercial</b>	9.6	0.104

Los datos obtenidos de conductividad eléctrica para las condiciones ácidas y neutras,  $4.4 \times 10^{-7}$  y  $6.0 \times 10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup>, respectivamente, son valores bajos en comparación a los obtenidos para Ebonex® comercial y Carbón Vulcan XC -72, lo cual es congruente, dado que éstos materiales son sólo SnO<sub>2</sub> sintetizando en diferentes condiciones pero aún no se le ha agregado los iones de Sb<sup>5+</sup>. Sin embargo, dichos valores se tomaran como base para la siguiente etapa de síntesis, que consta en dopar el SnO<sub>2</sub> con un material conductor como el Sb y observar su comportamiento.

## 2.3. Nanopartículas de ATO y ATO – Modificado en condiciones ácidas.

### 2.3.1. Metodología Experimental

#### 2.3.1.1. Preparación de ATO y ATO – Modificado.

#### Preparación de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> – ácido modificando el tiempo de gelación y temperatura de reacción

Debido a las propiedades que presento el SnO<sub>2</sub> – ácido con respecto al neutro y con objeto de aumentar el área superficial, se realizó una nueva síntesis en condiciones ácidas, modificando, de acuerdo a la literatura [62], el tiempo de gelación a 4 h y la temperatura de reacción a 5 °C, manteniendo el proceso de síntesis con las mismas características que el descrito para el SnO<sub>2</sub> –ácido y neutro.



## Preparación de nanopartículas de ATO y ATO-Modificado

La síntesis para las nanopartículas de ATO y ATO modificado tiene las mismas características y relaciones molares que para el SnO<sub>2</sub> – ácido, sin embargo, incluye dos alteraciones las cuales se mencionan a continuación:

1. Con el propósito de aumentar la conductividad eléctrica del material antes sintetizado y para comparar con el Carbón Vulcan, fueron preparadas nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopado con antimonio, SnO<sub>2</sub> - Sb (ATO). El proceso de dopaje consiste en adicionar al etanol, el etóxido de antimonio (III) (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Sb) como precursor de Sb en conjunto con el precursor de Sn y de igual manera, manteniendo en agitación la mezcla. El proceso de dopaje se realizó con una relación molar o atómica:  $\frac{\text{Terbutoxido de estaño}}{\text{Etoxido de antimonio}} = 90$ .
2. Con el fin de modificar superficialmente las nanopartículas de ATO, en el proceso de síntesis se adiciono 78.4 mg de dodecilamina como surfactante. Ésta es mezclada con la solución de 0.1 M HNO<sub>3</sub> y agregada a la mezcla con los precursores y el etanol como se indica en el apartado anterior.

### 2.3.1.2. Caracterización Fisicoquímica

Los patrones de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW – 1050 X´difractomer usando una radiación de Cu K $\alpha$  en un rango de  $2\theta = 10 - 100^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ . Las micrográficas de la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (METAR) se obtuvieron empleando un microscopio JEM 2200FS, operando a un potencial de aceleración de 200 kV. La capacidad de adsorción de las nanopartículas fue controlada por fisisorción de nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  usando un analizador de área superficial Grimm BET. Las medidas de conductividad eléctrica de los soportes fueron obtenidas a través de la técnica de las cuatro puntas con un equipo Agilent 4338B imponiendo una corriente de 100 mA Milliohmmeter.

## 2.3.2 .Resultados y discusión

### 2.3.2.1. Síntesis de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> – ácido modificando el tiempo de gelación y temperatura de reacción

En esta segunda etapa, las reacciones de hidrólisis y condensación propuestas tienen las mismas especificaciones que para la síntesis de SnO<sub>2</sub> – ácido y neutro.

Debido a que en condiciones ácidas la hidrólisis ocurre muy rápido mientras que la reacción de condensación ocurre lenta y el tiempo para la formación del gel se incrementa, además la condensación catalizada por un ácido es rígida principalmente hacia la finalización de polímeros más lineales y menos ramificados y por ende partículas de tamaño menores que las catalizadas por bases <sup>[63]</sup> se decidió, aumentar el tiempo de gelación a 4 h, así como la disminución de la temperatura a 5 °C.

A partir de los precursores ya mencionados, además del cambio de la temperatura y el tiempo de gelación, fue obtenido un gel de color blanco transparente, Figura 2.9.

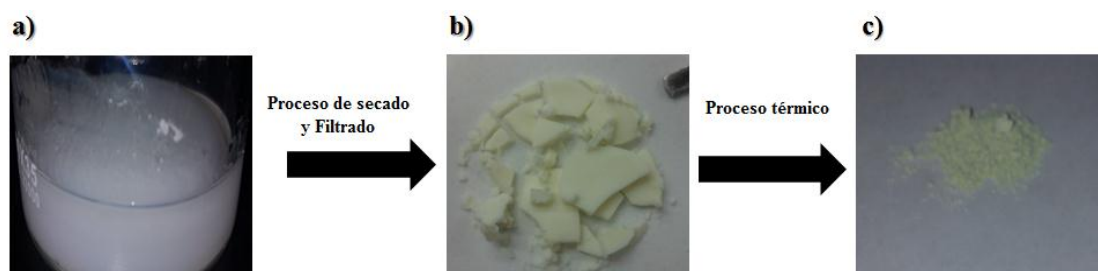


Figura 2.9. Imagen del proceso de síntesis de SnO<sub>2</sub> obtenido en condiciones ácidas a  $T = 5^{\circ}\text{C}$  y  $t_g = 4h$

Después del proceso de secado y filtrado del gel, se obtuvo un polvo de color blanco. Al término de tratamiento térmico, se obtienen polvos con un cambio de color blanco a verde.

### 2.3.2.2. Preparación de nanopartículas de ATO y ATO-Modificado

La tercera etapa consiste en dopar SnO<sub>2</sub>- ácido, mediante la mezcla del precursor de antimonio en conjunto con el precursor de estaño en etanol, con las relación antes mencionada y manteniendo una agitación.

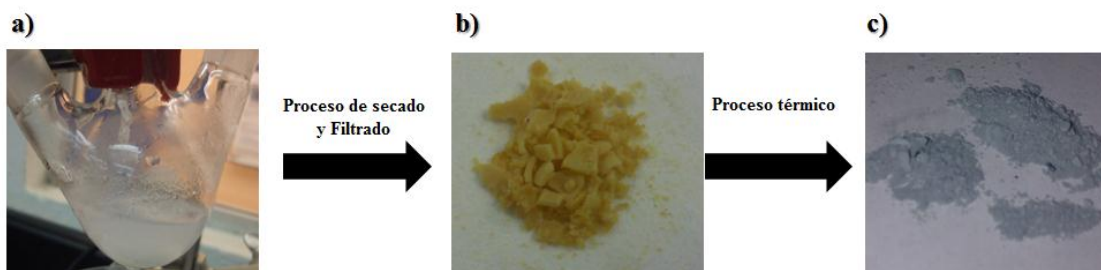


Figura 2.10. Imagen del proceso de síntesis de ATO obtenido en condiciones ácidas a  $T = 5^{\circ}\text{C}$  y  $t_g = 4\text{h}$

De igual manera, a partir de los precursores, fue obtenido un gel de color blanco lechoso. Después del proceso de secado y filtrado del gel, se obtuvo un polvo de color amarillo y al término de tratamiento térmico, se obtienen polvos con un cambio de color amarillo a verde oscuro, Figura 2.10. Dentro de la literatura se ha demostrado que a simple vista el ATO sin tratamiento térmico exhibe un color amarillo, sin embargo, después de ser tratado a temperaturas mayores de  $350^{\circ}\text{C}$  su color cambia a azul y, en consecuencia. Éste oscurecimiento a azul ligero se reporta incluso en muestras que contienen baja concentración de antimonio, no produciéndose en el  $\text{SnO}_2$  sin dopar. Así este cambio de su color puede ser atribuido a una transferencia de carga entre los dos estados de oxidación del antimonio  $\text{Sb}^{3+}$  y  $\text{Sb}^{5+}$  [80, 102, 103]. De hecho el color azul oscuro en otros compuestos tales como  $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6$  se suele atribuir a los procesos de transferencia de carga que implica el antimonio [104]. La operación de un proceso de transferencia de carga de  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$  es una solución sólida (por ejemplo en el  $\text{SnO}_2$ ) requiere la proximidad de ambos cationes en sitios geométricos similares [105].

L. S. Wang et al., realizaron estudios sobre la variación de la temperatura con respecto a la resistividad eléctrica y demostraron que al acelerar la reacción de hidrólisis de los precursores de Sb y Sn con aumento de la temperatura, se obtienen la formación de agregados y el aumento de la resistividad. Mientras que a una baja temperatura se beneficia la formación de polvos uniformes con áreas superficiales mayores y una disminución en la resistividad [107].

### 2.3.2.3. Análisis termogravimétrico (ATG)

Para seguir los procesos presentes en el tratamiento térmico de los materiales sintetizados, se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico. Figura 2.11.

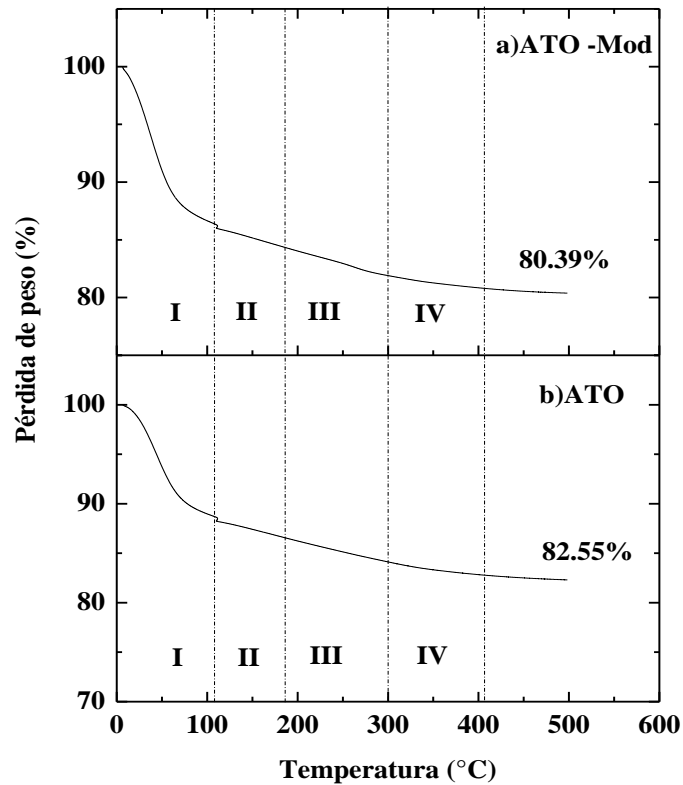


Figura 2.11. Curvas de TGA para los geles de las muestras a) ATO-Mod y b) ATO

De igual manera que para el caso de los geles en condiciones neutras y ácidas, aquí ambas muestras manifiestan la principal descomposición térmica entre los 10 °C y 110 °C (I) asociada a la eliminación de agua físicamente adsorbida. Posteriormente se observa la pérdida de agua quimisorbida dentro de la red, en un rango de temperatura de 110 °C a 190 °C (II). Seguido se muestra un cambio de pendiente en ambas muestras, a temperaturas de 195 °C a 300 °C, debido que en este proceso, se deshidroxila la muestra, removiendo el líquido de la estructura porosa interconectada para la formación del xerogel (III) <sup>[63]</sup>. Los cambios presentes a temperaturas de 275 °C a 410 °C, se asocian con reacomodo de los átomos para formar una estructura cristalina (IV). Existe una ligera pérdida de peso mayor en las para el ATO – Mod que para el ATO, obteniendo valores de 80.39% y de 82.55%, respectivamente. Puesto que dentro del ATO – Mod, se han perdido las contribuciones por la parte de la dodecilamina a una temperatura aproximada de  $T = 280$  °C, sin embargo, dentro del gráfico de TGA no se logra observar un cambio radical para este fenómeno dado que se logra perder o empatar con el proceso de deshidroxilación de la muestra.

### 2.3.2.4. Análisis por difracción de rayos – X (DRX)

En la Figura 2.12., se muestran los patrones de difracción de rayos – X de las diferentes muestras sintetizadas y calcinadas a 550 °C durante 12 horas.

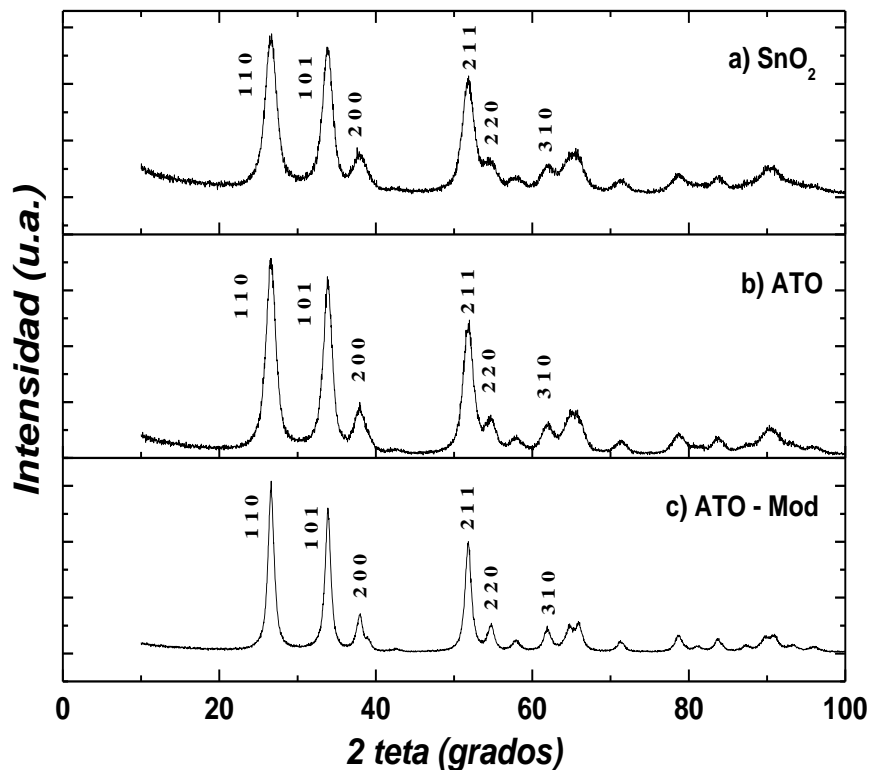


Figura 2.12. Patrones de XRD para los diferentes materiales sintetizados

En la Figura 2.13., se revelan picos intensos y representativos para cada una de las muestras a valores de  $2\theta = 26.61$ ,  $2\theta = 26.623$  y  $2\theta = 26.62$ , mostrando el plano preferencial (1 1 0), seguido por el plano (1 0 1) con valores de  $2\theta = 33.87$  y  $2\theta = 33.92$  y  $2\theta = 33.89$  finalmente el plano (2 1 1) a valores de  $2\theta = 37.954$ ,  $2\theta = 37.952$  y  $2\theta = 38.00$ , SnO<sub>2</sub>, ATO y ATO – Modificado, respectivamente; los cuales se asocian con el óxido de estaño con estructura cristalina tetragonal y una fase cassiterita (Ficha JCPDS 41 -1445). Por otro lado, no se observan picos de difracción del Sb para el ATO y ATO – Modificado, indicando que probablemente todos los iones de Sb fueron incorporados dentro la estructura del SnO<sub>2</sub> y sustituidos por los iones Sb<sup>4+</sup>, sin embargo, con objeto de validar lo anterior, se podrían hacer pruebas como XPS, UV-Vis, RAMMAN para encontrar el antimonio y su estado de oxidación.

En la literatura se ha encontrado que la amplitud y el número de los picos de difracción dependen fuertemente de la temperatura, así entre mayor sean ésta, mayor cristalización del material. Así mismo, se ha demostrado que las estructuras cristalinas del ATO permanecen esencialmente invariables bajo la prolongación del tiempo de calcinación, sin embargo, en el caso de una muestra calcinada durante 0.5 h, se observan picos en  $2\theta$  a valores de  $19.82^\circ$ ,  $30.42^\circ$ ,  $37.18^\circ$  y  $48.82^\circ$  que corresponden a los planos (0 1 1), (0 4 0), (0 2 0) y (0 2 4), respectivamente, de la estructura cristalina ortorrómbica de óxido de antimonio (JCPDS 11-0694, formula química  $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$ ), indicando que cuando el tiempo de calcinación es sólo de 0.5 h una pequeña porción de los iones de Sb no sustituyen a los iones de  $\text{Sn}^{4+}$  en la red del  $\text{SnO}_2$ . Por lo tanto para obtener nanopartículas de ATO completamente dopado, el tiempo debe extenderse a más de 0.5 h <sup>[101]</sup>.

Mediante la ecuación de Debye – Scherrer se realizaron los cálculos del tamaño promedio de cristal, encontrándose en un rango de 5.3, 9.6 y 6.2 nm, para  $\text{SnO}_2$ , ATO y ATO – Mod, respectivamente.

Tabla 2.3. *Tamaño promedio de cristal, volumen de poro total, diámetro de poro, valores de BET, de diferentes materiales sintetizados por el método de sol – gel y calcinados a 550 °C*

<i>Muestra</i>	$D_{110}$ (Å)	<i>Tamaño promedio de cristal</i> (nm)	<i>Volumen de poro total</i> ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	<i>Diámetro de Poro</i> (Å)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
<b><i>SnO<sub>2</sub></i></b>	3.715	5.3	0.095	43	88.8
<b><i>ATO</i></b>	3.713	9.6	0.111	48.78	85.1
<b><i>ATO - Mod</i></b>	3.714	6.2	0.276	65.53	216.7

De la literatura se ha encontrado que el promedio de tamaño de cristal ( $D_{110}$ ) correspondiente al plano (1 1 0) calcinado a diferentes temperaturas incrementa con el aumento de la misma, haciéndose más evidente a temperaturas mayores de 800 °C <sup>[101]</sup>, con los siguientes valores: T = 400 °C, 600 °C, 800 °C y 1000 °C;  $D_{110}$  = 3.43, 3.95, 9.80, 34.37, respectivamente <sup>[101]</sup>. Así en los valores obtenidos en este trabajo (Tabla 2.3.), se observa que los valores de  $D_{110}$  incrementan por el aumento de la temperatura, además de encontrarse intermedios entre 400 °C y 600 °C ya que fueron calcinadas a 550 °C.

### 2.3.2.5. Análisis de Área Superficial, Brunauer - Emmett – Teller (BET)

Los resultados experimentales obtenidos de área superficial por el método de Brunauer - Emmett – Teller (BET) son mayores que los registrados para las muestras de SnO<sub>2</sub> – ácido y neutro, demostrando que la variación de la temperatura y tiempo de reacción fueron favorables en el método de síntesis. Cabe destacar que el valor del área superficial obtenido en este trabajo para el soporte de ATO – Mod, es de mayor magnitud que el reportado por Jianqi Fan et. al. [81], en la cual fue utilizado un surfactante copolimérico Pluronic F127, con sólo 94.4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> con 3,7 nm de promedio de tamaño de poro. Además el ATO – Mod proporciona un área adecuada para la dispersión de diferentes materiales catalíticos que podría aumentar el rendimiento en comparación con los materiales comercialmente disponibles como el Ebonex ® y Carbón Vulcan. El alto valor de área superficial (216.6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) es asociado al surfactante utilizado durante la síntesis, capaz de generar una estructura micelar (Figura 2.13.) que luego es recubierta con el precursor de ATO y que mediante el proceso térmico, el surfactante es eliminado de la estructura mesoporosa del soporte generando una especie de molde y por tanto, una mayor cantidad de poros.

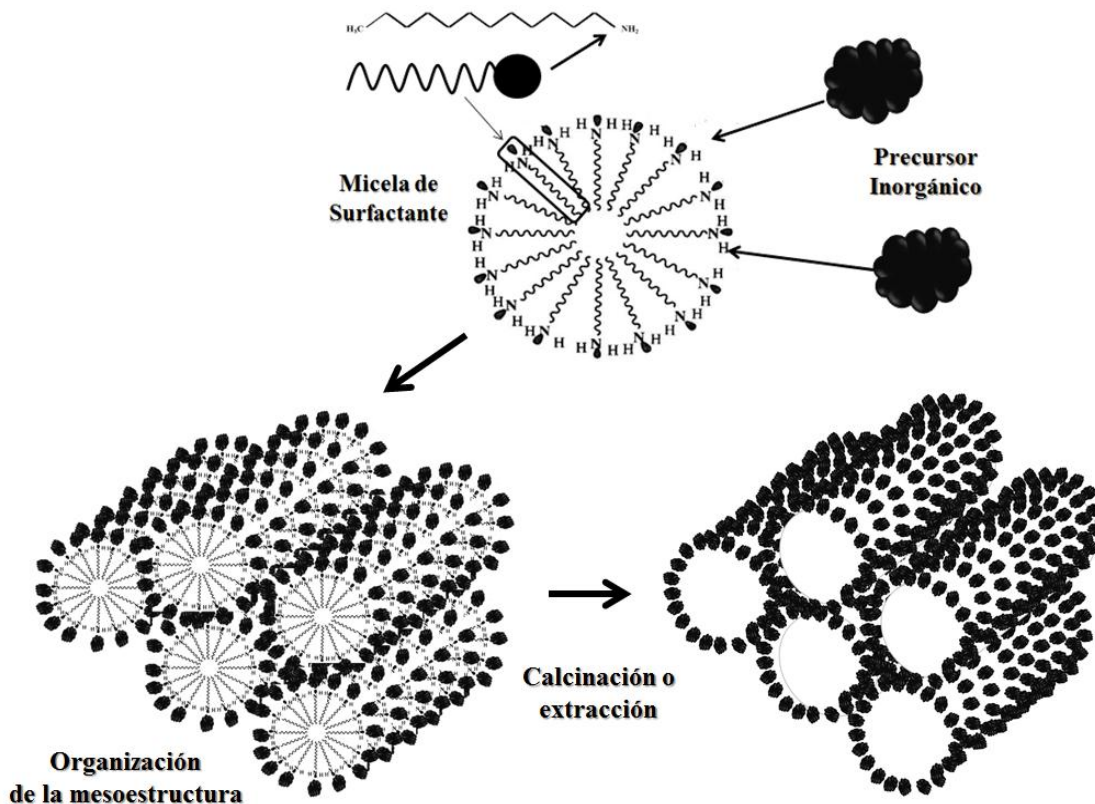


Figura 2.13. Mecanismo de formación del ATO – Mod, a partir de la dodecilamina como surfactante

Un análisis más detallado se completa con los gráficos de distribución de tamaño de poro y las isothermas por desorción y desorción de N<sub>2</sub> mostrados en la Figura 2.14 a) y b), indicando la presencia de mesoporos en la estructura del soporte de ATO – Mod.

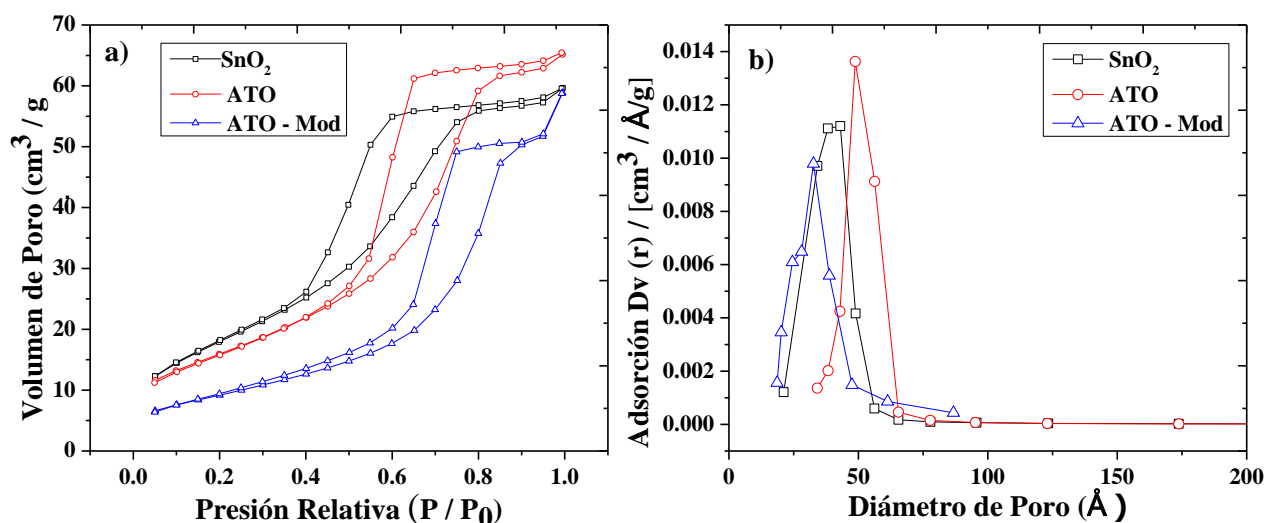


Figura 2.14. a) *Isothermas de adsorción y desorción*, b) *Distribución del diámetro de poro en desorción de nitrógeno*

Las isothermas para las tres síntesis, de acuerdo a la IUPAC, son del tipo IV, con características semejantes a las ya discutidas para la síntesis de SnO<sub>2</sub> en condiciones ácidas y neutras. En la Figura 2.14. b), se observa una distribución en el diámetro de poro similar en las tres síntesis, evidenciando la formación de mesoporos dado que se encuentran en un rango de 21.1 a 65.4 Å, 34.1 a 65.4 Å y 18.6 a 61.30 Å; con un máximo de 38.2 Å, 48.7 Å y 34.1 Å, SnO<sub>2</sub>, ATO y ATO – Mod. El resultado de un material mesoporoso, beneficia el crecimiento en las redes interconectadas ramificadas linealmente con la generación de poros en el intervalo 2 a 50 nm y por ende un aumento en el área superficial <sup>[54]</sup>.

### 2.3.2.6. Análisis por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM)

La Figura 2.15., muestra las imágenes de METAR de las nanopartículas de a) SnO<sub>2</sub> – ácido, b) ATO y c) ATO - Mod.



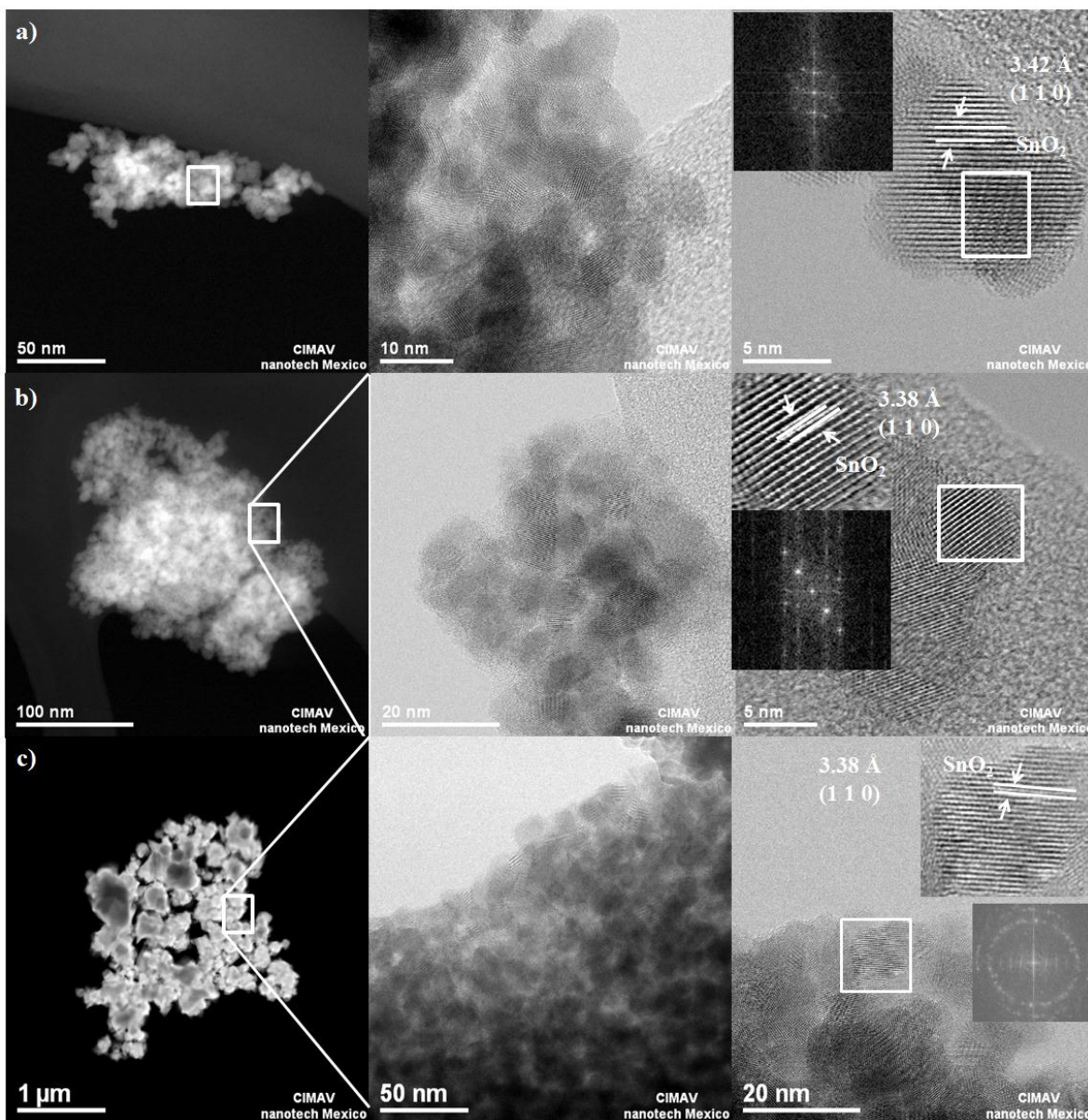


Figura 2.15. Imágenes de METAR para las nanopartículas de a)  $\text{SnO}_2$ , b) ATO y c) ATO - Mod calcinados a  $550\text{ }^\circ\text{C}$

En todas las imágenes se puede observar partículas esféricas y uniformes, además el patrón de difracción (inserción Figura 2.15), obtenido a través de la transformada rápida de Fourier, muestra partículas de  $\text{SnO}_2$  con buena cristalinidad, además fueron obtenidas las distancias interplanares para las tres muestras, mostrando valores de  $3.42\text{ \AA}$ ,  $3.38\text{ \AA}$  y  $3.38\text{ \AA}$  para  $\text{SnO}_2$ , ATO y ATO - Mod, reflejando la formación de la estructura cristalina casiterita.

En la Figura 2.16. a), b) y c), se muestra un análisis más detallado de varias micrografías para las tres muestras, permitiendo la estimación de diámetros promedio

de las partículas primarias. El tamaño promedio de las partículas fue entre 4.13 nm, 6.66 nm y 6.75 nm, SnO<sub>2</sub>, ATO y ATO - Mod, respectivamente.

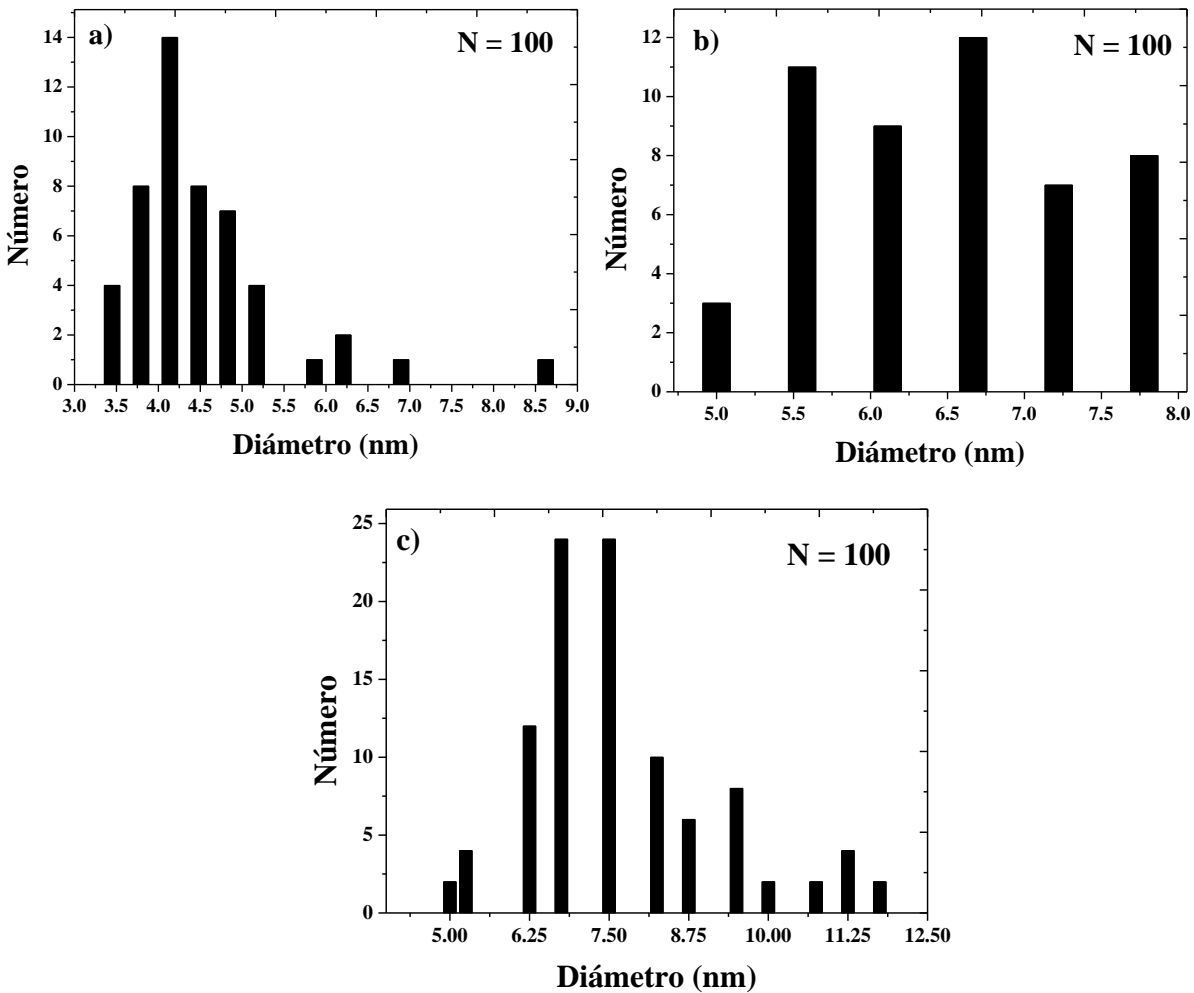


Figura 2.17. Análisis de la distribución de tamaño de partícula para a) SnO<sub>2</sub>, b) ATO y c) ATO – Mod

### 2.3.2.7. Medidas de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas

En la Tabla 2.4., se muestran los datos de resistividad y conductividad eléctrica para los polvos sintetizados y con fines comparativos, también fueron obtenidos los datos correspondientes para el Carbón Vulcan XC-72 y Ebonex® comercial.

Tabla 2.4. Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas

<b>Material</b>	<b>Resistividad (<math>\Omega\text{cm}</math>)</b>	<b>Conductividad Eléctrica (<math>\text{Scm}^{-1}</math>)</b>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	$2.4 \times 10^4$	$4.0 \times 10^{-7}$
<b>ATO</b>	8.6	0.116
<b>ATO – Mod</b>	8.46	0.115
<b>Carbón Vulcan X -72</b>	1	1
<b>Ebonex® comercial</b>	9.6	0.104

El valor de conductividad eléctrica obtenido para el SnO<sub>2</sub> con el cambio de temperatura y tiempo de reacción, es similar al obtenido para el SnO<sub>2</sub> en condiciones ácidas y neutras. Sin embargo, al incorporar otro material conductor como el Sb a la estructura del SnO<sub>2</sub>, el valor de la conductividad aumenta considerablemente de  $4.0 \times 10^{-7}$  a  $0.116 \text{ S cm}^{-1}$ . Valores similares para el ATO – Mod fueron obtenidos, puesto que la cantidad del precursor de Sb en el proceso de síntesis es el mismo. L. S. Wang et al., realizaron estudios sobre la variación del pH y temperatura con respecto a la resistividad eléctrica y demostraron que a pH entre 1.5 y 2.5 y bajas temperaturas se obtienen polvos con mayor conductividad eléctrica <sup>[107]</sup>.

El cambio en la resistividad eléctrica en los materiales se puede explicar considerando dos estados de oxidación del Sb, Sb<sup>5+</sup> y Sb<sup>3+</sup>. Cuando el SnO<sub>2</sub> es dopado con Sb, algunos iones Sn<sup>4+</sup> en la red son reemplazados por Sb<sup>5+</sup> resultando en la generación de electrones de conducción <sup>[82,83]</sup>. La posibilidad de que los iones de Sn<sup>4+</sup> puedan ser reemplazados por un Sb<sup>3+</sup> es también posible, pues cuando hay un exceso de Sb una parte de los iones de Sb<sup>5+</sup> probablemente se reducen a Sb<sup>3+</sup>, creando un sitio aceptor con un aumento en la resistividad eléctrica, debido a que los electrones libres creados por las vacancias de oxígeno o Sb<sup>5+</sup> pueden ser atrapados por los niveles aceptores.

Sin embargo, cuando el SnO<sub>2</sub> es dopado en pequeñas cantidades cada vacancia de oxígeno deja dos cargas positivas y cuando el SnO<sub>2</sub> es dopado con el Sb un donante ionizado se forma como Sb<sup>5+</sup> y reemplaza al Sb<sup>4+</sup>, generando un semiconductor tipo – n llevando a un centro de donación muy cerca de la banda de conducción. <sup>[106]</sup>. La polivalencia del Sn podría ser la razón por la que el óxido de

estaño puede tolerar variaciones estequiométricas con un gran número de vacancias, mientras que otros óxidos tienen a ser perfectamente estequiométricos.

Añadido a esto, los valores obtenidos para los polvos dopados, son mayores que los registrados para el Ebonex® comercial y menores, pero comparables con los obtenidos para el Carbón Vulcan XC – 72, demostrando que los materiales sintetizados de acuerdo a sus características podrían ser candidatos para su uso como soportes en CCRU.

### 2.3. Conclusiones

Fueron sintetizados cinco materiales por el método de So – Gel, de los cuales se muestran sus características principales en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5. *Tabla de resumen de parámetros para materiales sintetizados*

Muestra	Condiciones de reacción		Volumen de poro total (cm <sup>3</sup> /g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Conductividad Eléctrica (S cm <sup>-1</sup> )
	T (°C)	t <sub>g</sub> (h)			
<b>SnO<sub>2</sub>- ácido</b>	Ambiente	1	0.0961	38.3	4.4 x 10 <sup>-7</sup>
<b>SnO<sub>2</sub> - Neutro</b>	Ambiente	1	0.0932	26.1	6.0 x 10 <sup>-7</sup>
<b>SnO<sub>2</sub></b>	5	4	0.0952	88.8	4.0 x 10 <sup>-7</sup>
<b>ATO</b>	5	4	0.111	85.1	0.116
<b>ATO - Mod</b>	5	4	0.276	216.7	0.115

En la tabla de resumen, se observa que el área superficial de los materiales sintetizados tuvo un primer aumento, al modificar las condiciones de síntesis, disminuyendo la temperatura y aumentando el tiempo de reacción. Luego se observa un aumento significativo al incorporar el surfactante en el proceso de síntesis, añadido a esto el volumen de poro aumenta desde el SnO<sub>2</sub>- ácido hasta el ATO – Mod. Por otro lado, según los datos obtenidos de conductividad eléctrica para todos los materiales, también se registró un aumento al incorporar en la red del SnO<sub>2</sub> el Sb como material dopante, con valores similares a los reportados en la literatura [83, 82, 106, 107].

## **CAPÍTULO 3.**

**Caracterización Electroquímica  
de diversos materiales sintetizados  
por el método de Sol – Gel**

## **CAPÍTULO 3. Caracterización electroquímica de diversos materiales sintetizados por el método de Sol – Gel.**

### **3.1. Introducción**

Al ser las CC dispositivos electroquímicos, su modificación y optimización implican la comprensión de los principios fundamentales que describen los fenómenos que suceden en su interior. Como cualquier otra celda electroquímica su funcionamiento se basa en las reacciones redox que ocurren en sus electrodos. Por otra parte, es importante conocer los fenómenos eléctricos asociados tanto al flujo externo de electrones, como la transferencia iónica del electrolito. En las reacciones que ocurren en la interfase líquido (solución electrolítica) / sólido (electrodo) las ecuaciones cinéticas deberán incluir los parámetros clásicos inherentes a las reacciones electroquímicas, es decir, potencial eléctrico y corriente eléctrica. Esta última será una medida directa de la velocidad de la reacción <sup>[17]</sup>.

Existen diferentes técnicas electroquímicas que pueden ser empleadas para la caracterización de las reacciones electroquímicas y/o las propiedades de los materiales con que son construidos los electrodos. Cada una de ellas está basada en principios muy similares que generalmente consisten en realizar una perturbación de potencial de un sistema y obtener la respuesta en la corriente o densidad de corriente obtenida. Dependiendo del tipo de perturbación de voltaje o la forma de la onda de potencial aplicada, es el tipo de señal de corriente resultante y también la información que puede ser obtenida del sistema electroquímico. Aquí se describen cuatro técnicas electroquímicas ya que son las que principalmente se han usado para la realización del presente trabajo.

De acuerdo a las características fisicoquímicas obtenidas en el Capítulo 2, se decidió realizar pruebas electroquímicas sólo para los materiales con mejores propiedades, comenzando con el SnO<sub>2</sub> a T = 5 °C y t<sub>g</sub> = 4h, así como ATO y ATO – Modificado en las mismas condiciones.

## 3.2 Metodología Experimental

En esta sección se presenta la metodología experimental y el equipo utilizado para realizar los estudios electroquímicos sobre diferentes materiales en su uso como soportes para electrocatalizadores en las CCRU.

Los experimentos electroquímicos se efectuaron en una celda convencional de tres electrodos en una solución de 0.5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El electrodo de referencia utilizado fue de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M = 0.2223 V). Como contraelectrodo se manejó un alambre de Pt de gran área superficial. Un potenciostato / galvanostato (AUTOLAB) fue usado para realizar las mediciones electroquímicas. El software que permitió controlar el potenciostato fue el GPES, éste fue manipulado desde una computadora en la cual se registraron los datos de  $E$  vs  $I$  de los gráficos correspondientes a los materiales de estudio.

### 3.2.1. Voltamperometría Cíclica (VC)

Para obtener los perfiles electroquímicos de materiales como soporte para electrocatalizadores se elaboraron electrodos de Carbón Vulcan XC -72, Ebonex ® (Traversa),  $\text{SnO}_2$  – ácido, ATO – ácido y ATO – ácido – modificado y fueron estudiados en dos diferentes electrodos, Diamante Dopado con Boro (EEDB) y un de Carbón Vítreo (ECV). Las tintas se prepararon a partir de 5 mg de muestra y 600  $\mu\text{L}$  de etanol, fue colocada en un baño ultrasónico BRASON 1510 para lograr una dispersión homogénea, posteriormente, para el caso del EEDB, se tomó la tinta y fue depositada sobre una superficie expuesta de 1  $\text{cm}^2$  con un aerógrafo marca Paasche Airbrush, mientras que para el ECV, se tomó una alícuota de 5  $\mu\text{L}$  y fue depositada sobre un área de 0.072  $\text{cm}^2$ .

Para evaluar el comportamiento del EEDB y del ECV ante los diferentes materiales sintetizados, se realizaron estudios por VC, y así descartar el electrodo con menor eficiencia, además la VC también fue utilizada para identificar la ventana de trabajo de cada uno de los soportes. Los voltamperogramas cíclicos (VCs) para cada electrodo con los diferentes soportes se obtuvieron en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a una velocidad de barrido de 50  $\text{mVs}^{-1}$  en atmosfera de  $\text{N}_2$  a temperatura ambiente con 50 ciclos. La ventana de trabajo fue de 0 V a 1.4 y 2.0 V vs ENH con el fin de observar el posible grado de oxidación del material de estudio.

### 3.2.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en Inglés)

Los estudios por EIS se realizaron en modo potencioestático a diversos valores de potencial en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 100 mHz empleando una perturbación de 10 mV de amplitud. Los experimentos se efectuaron a 0.6 V, 1.15 V y 1.8 V vs ENH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M en atmósfera inerte y saturada con O<sub>2</sub>.

Las tintas se prepararon a partir de 5 mg de muestra y 600 µL de etanol, fueron colocadas en un baño ultrasónico BRASON 1510, posteriormente, se tomó la tinta y fue depositada sobre una superficie expuesta de 1 cm<sup>2</sup> con un aerógrafo.

### 3.2.3. Curvas de polarización

Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturada con O<sub>2</sub> en una ventana de trabajo a partir del potencial a circuito abierto, de 500 mV a 1200 mV a una velocidad de barrido de 50 mVs<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente y 60 °C.

La preparación de tintas tiene las mismas características que las descritas en el apartado anterior.

### 3.2.4. Cronoamperometría (CA)

La estabilidad electroquímica de los diferentes materiales se evaluó por cronoamperometría (CA) y voltamperometría cíclica (VC). Fueron preparadas tintas con 5 mg de material soporte y se le adicionó 600 µL de etanol grado espectroscópico. Preparada la suspensión, fue sometida a un baño ultrasónico por 30 min. Posteriormente, las mezclas fue depositada mediante un aerógrafo (Paasche Airbrushe) a un electrodo de Diamante Dopado con Boro (EDDB) con un área expuesta hacia la solución de A = 1cm<sup>2</sup>. Los datos de corriente están normalizados con respecto al área geométrica de los electrodos y los valores de potencial están referenciados con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

Se realizaron voltamperogramas cíclicos previos y posteriores al proceso de polarización, en una ventana de potencial de 0 V a 1.3 V vs ENH a una velocidad de barrido de 50 mVs<sup>-1</sup> con 50 ciclos. Posteriormente, se realizaron las pruebas de estabilidad por cronoamperometría a E = 1.8 V vs ENH por t = 8 h. Ambas pruebas de



estabilidad (VC y CA) se realizaron en soluciones de 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente y en atmosfera de oxígeno.

La preparación de tintas tiene las mismas características que las descritas en el apartado anterior.

### **3.3. Resultados y discusión**

Los resultados y análisis que se muestra a continuación describen las características principales observadas en los estudios electroquímicos de los diferentes electrodos fabricados.

#### **3.3.1. Estudio por voltamperometría cíclica (VC)**

El estudio por voltamperometría cíclica para ambos electrodos (EDDB y ECV) se realizó con los diferentes materiales sintetizados así como en Carbón Vulcan y Ebonex®, éstos dos últimos a manera de comparación, con el objetivo de elegir el electrodo con mejores propiedades para los siguientes estudios electroquímicos.

Como primera parte del estudio por VC, en la Figura 3.6. a) y d) se muestran los voltamperogramas cíclicos (VCs) obtenidos para diferentes soportes, ATO – Modificado, Carbón Vulcan y electrodo desnudo; mientras que en la Figura 3.6. c) y d) se muestran los mismos materiales pero sobre un electrodo de carbón vítreo. Ambas figuras muestran VCs obtenidos en dos diferentes ventanas de potencial, de 0 V en sentido catódico a 1.4 V y 2.0 V, con el objetivo descartar el electrodo de trabajo con menor eficiencia a elevados potenciales ( $E \geq 1.6 \text{ V vs ENH}$ ), cercanos a los potenciales de trabajo de un electrolizador tipo PEM.

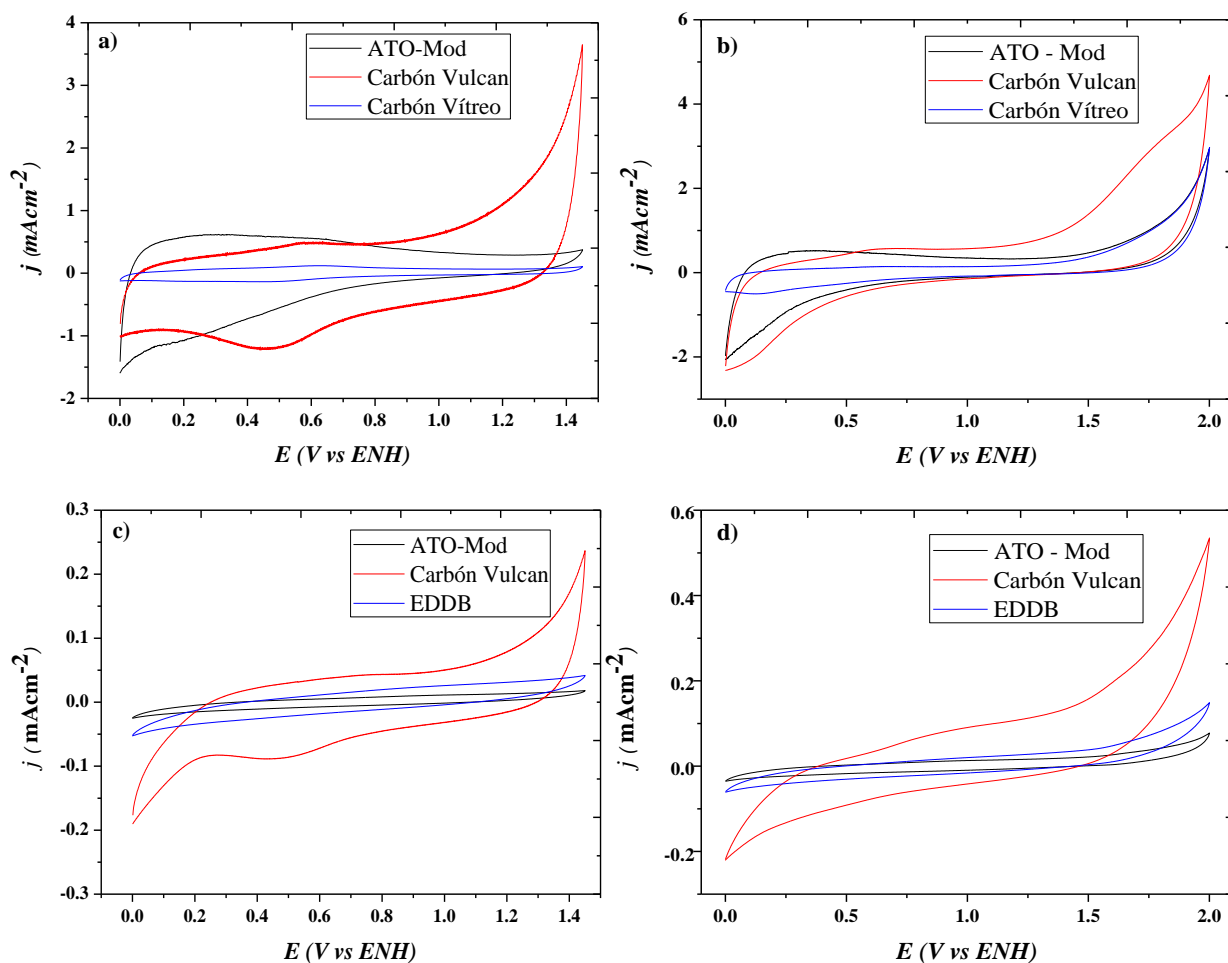


Figura 3.1. Comparación de los diferentes soportes sobre dos electrodos a) y b) Electrodo de Carbón Vítreo; c) y d) Electrodo de Diamante Dopado con Boro. En H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Atm. N<sub>2</sub>; T = ambiente

En la Figura 3.6. a), b), c) y d), se observa la respuesta voltamperométrica de dos electrodos en los diferentes materiales en estudio. Al comparar las curvas de  $E$  vs  $j$  sobre el EDDB, en las diferentes ventanas de trabajo, se puede observar que para ambas ventanas de trabajo, se hace evidente un par redox en un intervalo de potencial de  $0.4 \text{ V} < E < 1.6 \text{ V} / \text{ENH}$ , relacionado con la oxidación y reducción hidroquinonas en medio ácido que se dan preferentemente en este intervalo de potencial <sup>[93]</sup>. De igual manera, se aprecia un comportamiento similar pero más evidente para el estudio sobre el ECV, sin embargo, en ambos electrodos, es más evidente la aparición del par redox en una ventana de potencial de  $0 \text{ V}$  a  $1.4 \text{ V} / \text{ENH}$ , asociado a que con el aumento de potencial en sentido anódico, la densidad de corriente aumentará también, de esta manera, encubriendo el par redox. Añadido a esto, también en la Figura 3.6 d), se logra

apreciar un pico que surge a un potencial anódico de 1.6 V que es relacionado a la formación de especies carboxílicas, debido a que se dan a potenciales mayores <sup>[94]</sup>. De este pico registrado, no se observa la reducción de dichas especies oxidadas debido a que es necesario abrir un poco más la ventana de potencial en sentido catódico.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir, que tal vez existe una modificación superficial de ambos electrodos en las condiciones estudiadas, no obstante, ésta modificación es más evidente para el ECV. Así, debido a los potenciales usados en una CCRU, cercanos a 1.8 V vs ENH, no es recomendable usar un ECV para estudios en media celda, dado que a estos valores de potencial, el carbón vítreo exhibe la formación de algunos grupos funcionales, como la producción del par redox quinonas / hidroquinonas, ocultando el comportamiento de los materiales a estudiar. Es por eso que se decidió realizar los siguientes estudios sobre un EDDB.

Con el objetivo de evaluar la capacidad como conductor electrónico en solución de los materiales sintetizados y su comparación con los comerciales, se realizaron pruebas por EIS, las cuales se muestran a continuación

### **3.3.2. Estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés)**

En la Figura 3.7 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos en diferentes valores de potencial  $E = 0.06$  V, 1.15 V y 1.8 V vs ENH para los diferentes soportes en atmósfera de  $N_2$ .

En la Figura 3.7., en cada uno de los casos, exhibe la formación de un semicírculo achatado para el caso de Carbón Vulcan, lo que sugiere la ocurrencia de un proceso electroquímico sobre la superficie del material. En una primera aproximación, se estima que estos resultados se asocian a la formación de especies oxidadas, haciéndose más evidente con el aumento de potencial anódico hasta 1.8 V <sup>[32]</sup>.

Los diagramas de Nyquist para los materiales sintetizados en casa, exhiben el comienzo de un semicírculo achatado, lo que sugiere sólo el inicio de un proceso electroquímico, ya que no se observa el comportamiento asignado a un capacitor, esperado por la ausencia de un catalizador, sin embargo, probablemente ese inicio del

semicírculo en un rango de frecuencias mayores lo lograría observar presumiendo una mayor resistencia a la corrosión a los diferentes potenciales.

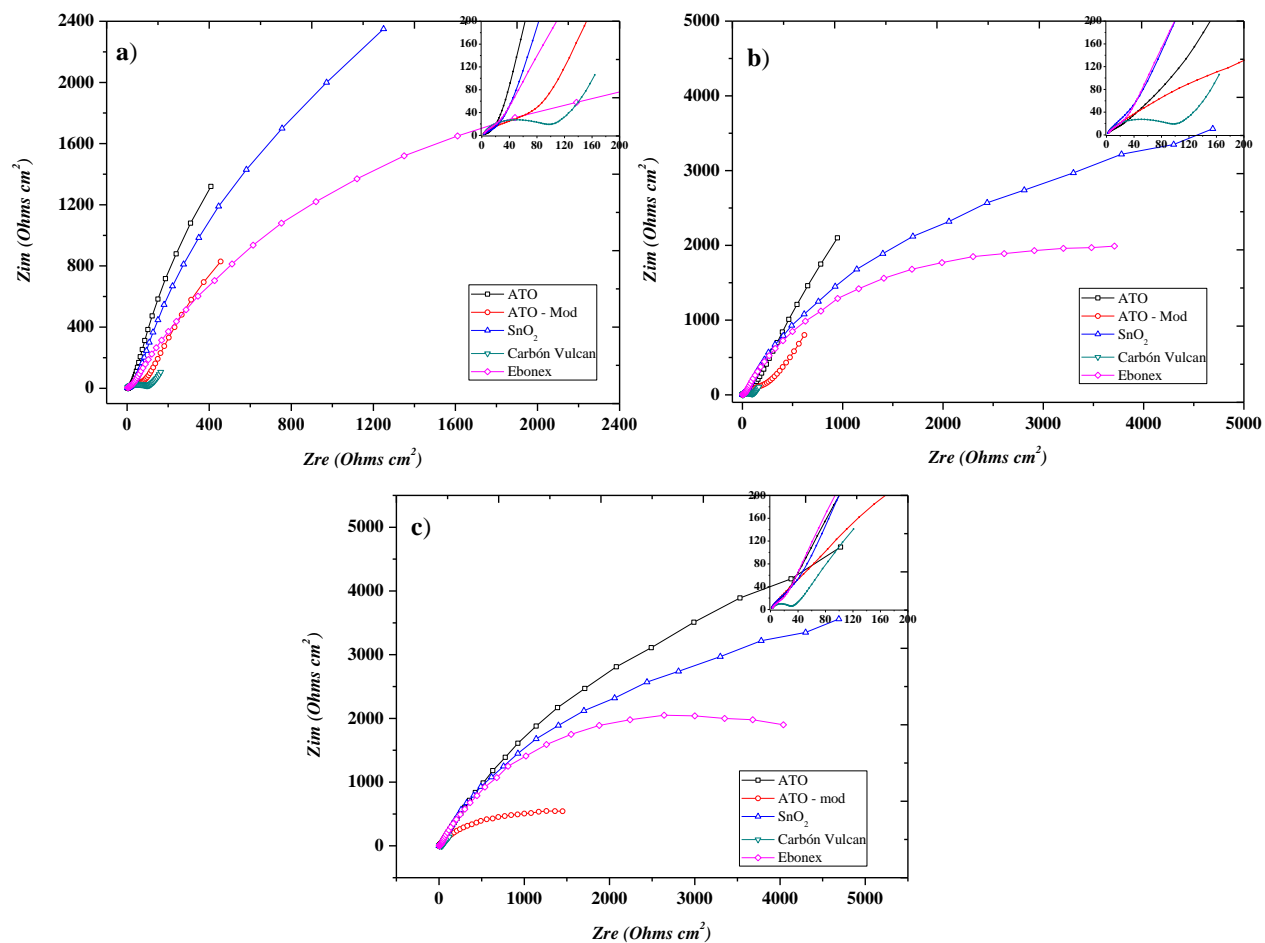


Figura 3.2. Diagramas de Nyquist para diferentes soportes en a)  $E = 0.06\text{ V}$ , b)  $E = 1.15\text{ V}$  y c)  $E = 1.8\text{ V}$  vs ENH en  $0.5\text{ M H}_2\text{O}_4$ .  $\text{Atm N}_2$ . Intervalo de frecuencia:  $100\text{ kHz}$  a  $100\text{ Hz}$

En la Figura 3.3 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos en diferentes valores de potencial  $E = 0.06\text{ V}$ ,  $1.15\text{ V}$  y  $1.8\text{ V}$  vs ENH para los diferentes soportes en atmosfera de  $\text{O}_2$ .

En la Figura 3.3., nuevamente en cada de los casos, se exhibe la formación de un semicírculo para el Carbón Vulcan, atribuido a la oxidación de la superficie y que con el aumento de potencial anódico ésta reacción ocurre con mayor rapidez. Para el caso de ATO – Mod, se observa la ligera formación de un semicírculo achatado, tanto en atmosfera de  $\text{N}_2$  como de  $\text{O}_2$  a un potencial de  $1.8\text{ V}$  donde la reacción de evolución de oxígeno se está llevando acabo, lo que sugiere que el material como soporte tiene cierta contribución para dicha reacción, seguido por el Ebonex®,  $\text{SnO}_2$  y ATO.

El Ebonex®, SnO<sub>2</sub> y ATO a potenciales menores E = 0.06 V y 1.15, de igual manera que en el caso anterior, exhiben una línea casi recta, sugiriendo el predominio de un fenómeno por transferencia de masa.

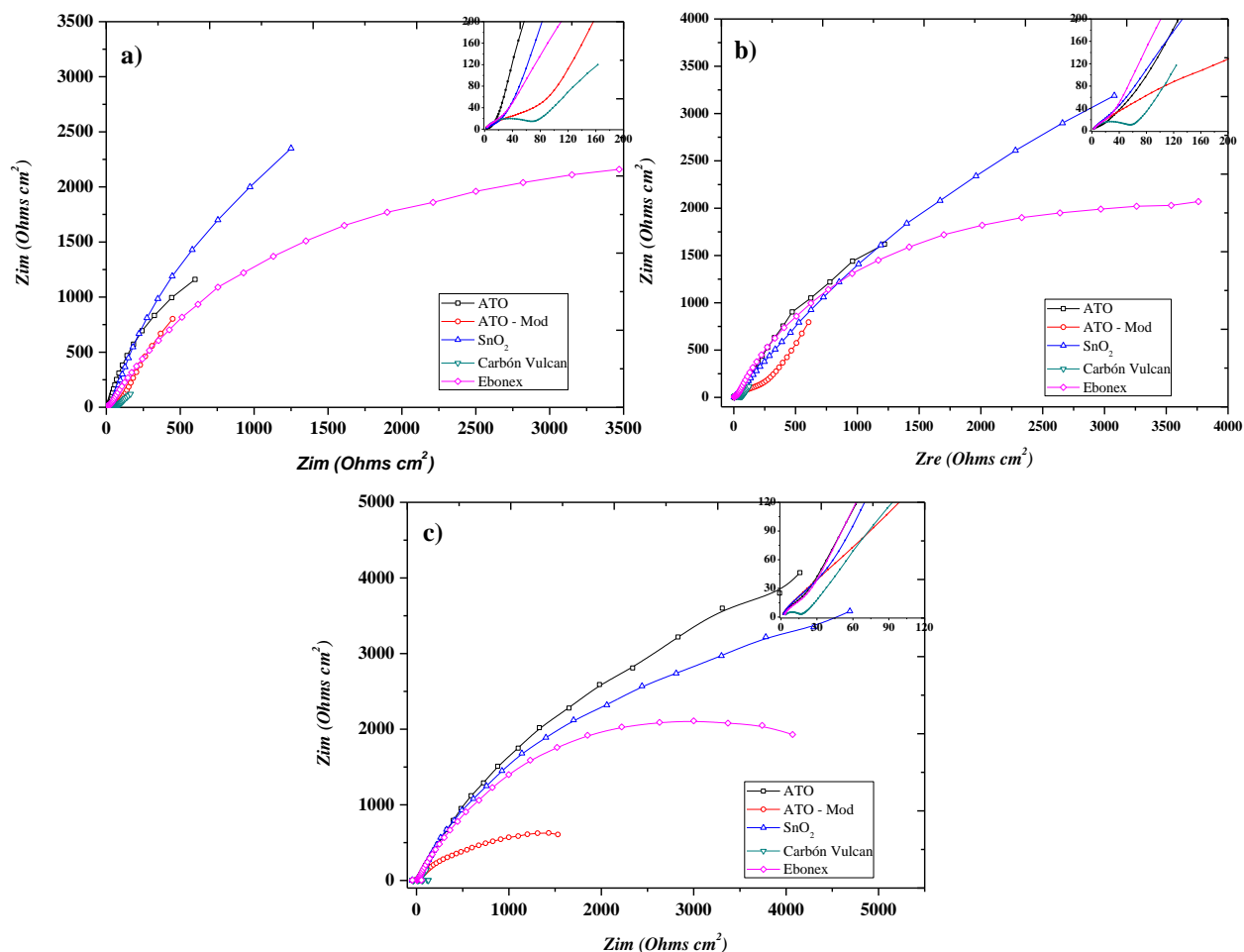


Figura 3.3. Diagramas de Nyquist para diferentes soportes en a) E = 0.06 V, b) E= 1.15 V y c) E = 1.8 V vs ENH en 0.5 M H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> M. Atm O<sub>2</sub>. Intervalo de frecuencia: 100 kHz a 100 mHz

En los diagramas de Nyquist para los diferentes soportes en los potenciales asignados, tanto en atmosfera de nitrógeno como saturada en oxígeno, el semicírculo obtenido para el caso del Carbone Vulcan puede ser representado por una combinación de resistencia y capacitancia en paralelo, denominado como el circuito de Randles, equivalente eléctrico de un proceso electroquímico simple. Así, con ayuda el programa ZView fueron realizadas algunas simulaciones representativas de los diagramas de Nyquist anteriores. En la Figura 3.4 a) y b), se muestra el gráfico experimental así como el simulado para el Carbone Vulcan en atmosfera inerte y saturada con O<sub>2</sub>.

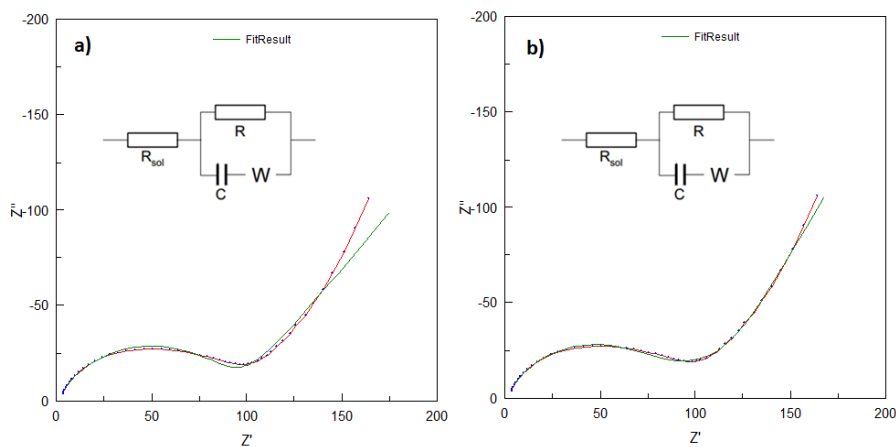


Figura 3.4. Diagramas de Nyquist simulados y experimentales para Carbón Vulcan, a) atm = N<sub>2</sub> y b) atm = O<sub>2</sub>

De las simulaciones fueron obtenidos los valores de la resistencia a la solución (Rs), así como la resistencia a la transferencia de carga (Rtc). En atmosfera inerte los valores fueron de Rs = 1.448 Ω y Rtc = 95.82 Ω; en atm de oxígeno, la Rs = 0.7373 Ω y Rtc = 78.78 Ω. La diferencia en estos valores puede ser atribuida al ajuste que se realizaron para las simulaciones.

Para los materiales sintetizados en casa que exhiben solo el inicio de un semicírculo, se realizaron también simulaciones pero ahora con un circuito sencillo de una resistencia acoplada en paralelo a un capacitor, obteniendo valores de Rtc muy grandes, lo que sugiere que estos materiales probablemente tienen mayor resistencia a la corrosión o estabilidad.

Para conocer la respuesta electroquímica de los materiales en un amplio rango de potencial, se realizaron curvas de polarización

### 3.3.3. Obtención de las curvas de polarización

En la Figura 3.5., se muestran las curvas potenciodinámicas de los tres materiales a base de SnO<sub>2</sub> sintetizados así como las de los materiales comerciales, Ebonex® y Carbón Vulcan a T = ambiente, con objeto de observar el efecto de dicha variable sobre estos estudios de polarización.

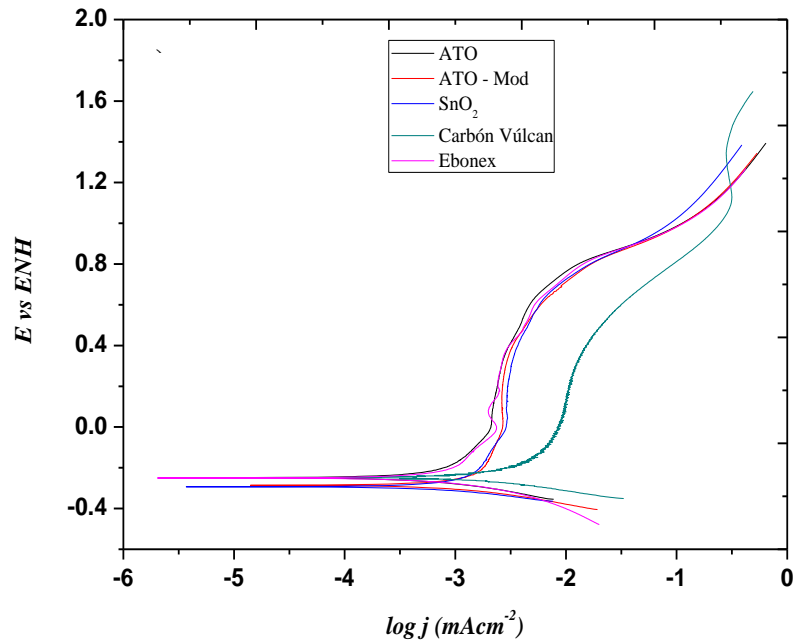


Figura 3.5. Curvas potenciodinámicas materiales a base de SnO<sub>2</sub>, Carbón Vulcan y Ebonex®. T= ambiente. En H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.  $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Atm. O<sub>2</sub>

En la Figura 3.5 se observa las curvas de polarización para los diferentes materiales a temperatura ambiente. En las curvas potenciodinámicas para todos los materiales excepto para el Carbón Vulcan, se observa un rango pasivo ( $E_p - E_{pp}$ ), en el que a partir del  $E_{pp}$ , la densidad de corriente aumenta ligeramente con el significativo aumento del potencial en sentido anódico, asociado este fenómeno a la formación de una capa protectora, la cual llega a un punto o potencial de rompimiento ( $E_p$ ), en donde la densidad de corriente aumenta drásticamente llegando a la zona transpasiva, haciendo el material susceptible a procesos de corrosión o bien la generación de oxígeno por la degradación del medio <sup>[95,96]</sup>. Para el caso de Carbón Vulcan, el rango pasivo es de menor magnitud, como se muestra en la Tabla 3.1., ya que existe un mayor aumento en la densidad de corriente con el consecuente aumento del potencial, asociado a que dicho material tiene mayor susceptibilidad a la corrosión, dado que su capa pasiva se rompe rápidamente <sup>[81,82]</sup>.

En la Tabla 3.1., se muestran los datos correspondientes a las curvas de polarización de le Figura 3.5.

Tabla 3.1. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 3.5

<i>Material</i>	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ ( $mAcm^{-2}$ )	$E_{pp}$ (V)	$E_p$ (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)
<b>ATO</b>	-0.263	0.00324	-0.14	0.801	0.941
<b>ATO - Mod</b>	-0.317	0.00182	-0.218	0.855	1.074
<b>SnO<sub>2</sub></b>	-0.299	0.00104	-0.229	0.74	0.969
<b>Carbón Vulcan</b>	-0.288	0.00674	-0.161	0.428	0.589
<b>Ebonex</b>	-0.176	0.0013	-0.212	0.803	1.015

En la Figura 3.6., se muestran las curvas potenciodinámicas de los tres materiales a base de SnO<sub>2</sub> sintetizados así como las de los materiales comerciales, Ebonex® y Carbón Vulcan a T = 60 °C, con objeto de observar el efecto de dicha variable sobre estos estudios de polarización.

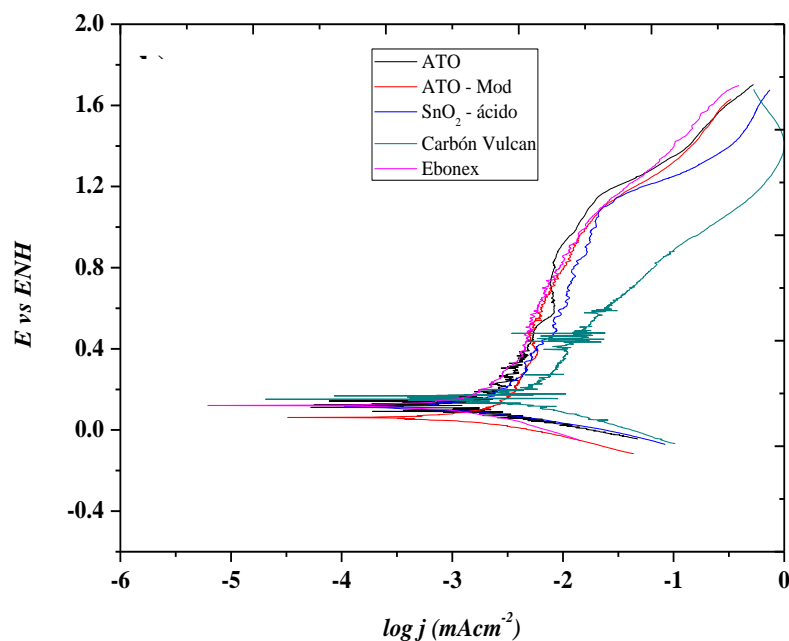


Figura 3.6. Curvas potenciodinámicas materiales a base de SnO<sub>2</sub>, Carbón Vulcan y Ebonex®.  
b) T = 60 °C. En H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Atm. O<sub>2</sub>

Para el caso de la Figura 3.6, en donde se aumenta la temperatura a 60 °C, se observa un comportamiento similar para todos los materiales diferentes al carbón, sin embargo, existe la disminución del rango pasivo, desplazando el E<sub>pp</sub> en sentido anódico y el E<sub>p</sub> en sentido catódico, relacionado tal comportamiento al cambio de temperatura, haciendo los materiales menos estables<sup>[97]</sup>.



En la Tabla 3.2., se muestran los datos correspondientes a las curvas de polarización de le Figura 3.6.

Tabla 3.2. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 3.6

<i>Material</i>	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (mAcm <sup>-2</sup> )	$E_{pp}$ (V)	$E_p$ (V)	$E_p - E_{pp}$ (V)
<b>ATO</b>	0.095	0.00236	0.211	1.163	0.952
<b>ATO - Mod</b>	0.063	0.0026	0.121	1.144	1.203
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.173	0.00380	0.175	1.109	0.934
<b>Carbón Vulcan</b>	0.175	0.00464	0.228	--	--
<b>Ebonex</b>	0.114	0.00200	0.237	1.085	0.848

### 3.3.4. Evaluación de la estabilidad electroquímica de los diferentes materiales por medio de cronoamperometría (CA)

Uno de los parámetros más importantes en la elección de un soporte, lo constituye su estabilidad, pues es necesario asegurar que el potencial de electrodo sea estable durante todo el proceso electroquímico. Otro parámetro de importancia es su capacidad como conductor eléctrico ya que es necesario garantizar una buena conducción electrónica desde y hacia el electrocatalizador <sup>[76]</sup>.

La estimación de la “durabilidad” o del tiempo de vida real de un electrodo es muy difícil de obtener a menos que se realicen experimentos extremadamente largos o bien valuaciones después de largos períodos de utilización, lo cual no se hace normalmente. Sin embargo, es posible realizar pruebas de ensayos acelerados a tiempo largos, que si bien es cierto, no reproducen exactamente las condiciones de operación, permiten evaluar la estabilidad de un material de electrodo. Su utilidad está directamente relacionada con la pérdida mecánica de la capa activa (erosión), con la formación de óxidos los cuales son pobres conductores, derivados de la subcapa del electrocatalizador o del soporte (pasivación) y con la degradación del material activo debido al uso, ya sea por modificación anódica de los defectos o por la reducción catódica de la capa de óxidos <sup>[77]</sup>.

La estabilidad electroquímica de los diferentes materiales a base de SnO<sub>2</sub>, se evaluó por cronoamperometría (CA) simulando las condiciones de operación de una

CCRU, principalmente, en el modo de electrólisis,  $E > 1.5$  V. De esta forma, tales materiales fueron sometido a un pulso de potencial anódico de 1.8 V por un periodo continuo de 8 h en  $H_2SO_4$  0.5 M en atmósfera de  $O_2$ . Asimismo, y con fines comparativos, se obtuvieron también las curvas de polarización para Carbón Vulcan.

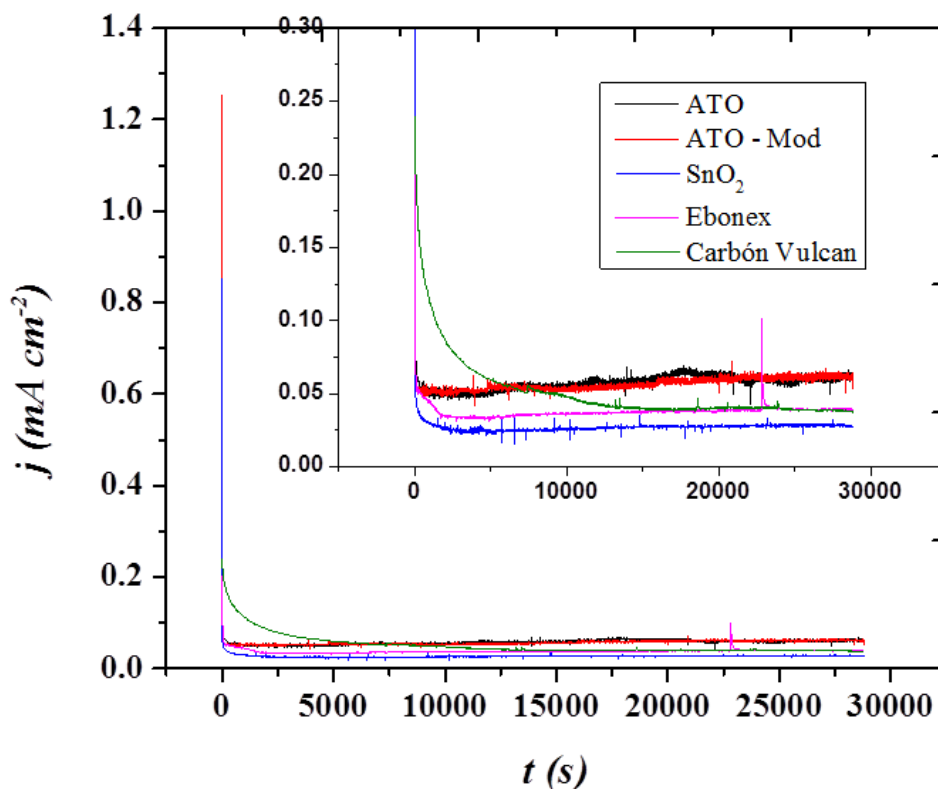


Figura 3.7. Curvas de polarización anódica para diferentes materiales.  $E = 1.8$  V/ENH en  $H_2SO_4$  0.5 M en presencia de  $O_2$

En la Figura 3.7, se observa que la corriente registrada para el  $SnO_2$  y Ebonex es menor que la asociada al ATO, ATO – Mod y Carbón Vulcan en todo el período de tiempo. Adicionalmente, es posible decir que el ATO - Mod presenta un mayor grado de estabilidad que el Carbón Vulcan y similar aunque mejor en comparación con el ATO, ya que al comparar las curvas de polarización no se observan cambios muy radicales en la respuesta de densidad de corriente ( $j$ ) durante el periodo de estudio. Por ejemplo, el Carbón Vulcan presenta mayores valores de  $j$  a tiempos menores a 5000 s , luego se aprecia una disminución en estos valores de  $j$ , no lográndose alcanzar un valor constante, atribuyéndose a diversos procesos de oxidación sobre la superficie del carbón y una continua corrosión o degradación del material.

### 3.3.5. Evaluación de la estabilidad electroquímica de ATO – Mod y su comparación con Carbón Vulcan por medio de la técnica de voltamperometría cíclica (VC)

Los voltamperogramas cíclicos fueron obtenidos en una celda electroquímica convencional de tres electrodos en una solución de 0.5 M de  $H_2SO_4$  en atmósfera de  $N_2$ . Como electrodo de trabajo fue usado un electrodo de carbón vítreo con un diámetro de 3mm. Como contraelectrodo se manejó un alambre de Pt de gran área superficial y como electrodo de referencia fue  $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$  0.5 M. Las mediciones electroquímicas están reportadas con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

La evaluación de la estabilidad electroquímica del ATO como soporte, se llevó a cabo con 100 ciclos en un rango de potencial de 0.0 V a 1.7 V vs ENH. La mezcla soporte – electrocatalizador fue preparada a través de una mezcla mecánica de ATO al 20 % de negro de Pt, Pt / ATO (Johnson Matthey). Con el fin de comparar con un soporte comercial, fue preparada una mezcla de Carbón Vulcan XC – 72 y Pt, Pt / CV en las mismas condiciones.

La Figura 3.8., muestra los perfiles voltamperométricos para 1) Pt / CV y 2) Pt / ATO, a) Antes y b) después de las pruebas de estabilidad.

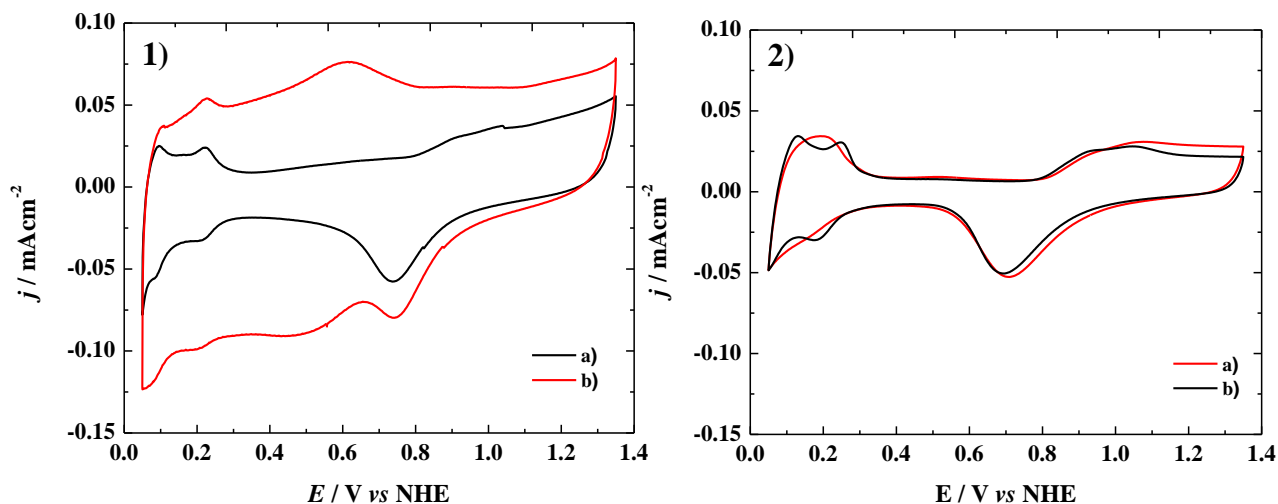


Figura 3.8. Voltamperogramas cíclicos para las mezclas 1) Pt / CV y 2) Pt / ATO, a) antes y b) después de las pruebas de estabilidad en 0.5 M de  $H_2SO_4$ .  
Atm =  $N_2$ .  $V = 50mVs^{-1}$ ; T = ambiente

En ambos casos de la Figura 3.8., se muestra la respuesta electroquímica del Pt. Asimismo, se pueden observar picos en un rango de potencial de 0.0 V a 0.2 V vs

ENH, asociados a la formación y desorción de H<sub>2</sub> en medio ácido, de igual manera se aprecian picos en un intervalo de potencial de 0.6 V a 1.2 V vs ENH relacionados con la formación y reducción de los óxidos de platino.

Al observar el comportamiento del ATO como soporte, no se aprecia un cambio significativo en la forma del voltamperograma antes y después de la prueba de estabilidad. Por el contrario, cuando el Carbón Vulcan es usado como soporte se observa claramente un cambio en su perfil voltamperométrico, debido al aumento en la capacitancia en la región de la doble capa electroquímica <sup>[89]</sup>. Añadido a esto, se hacen visibles un dos picos redox situados en 0.5 V y 0.6 V vs ENH, asociados con la oxidación de Carbón Vulcan en medio ácido <sup>[99,100]</sup>. De esta manera, se puede decir que el ATO es un material con potencial uso como soporte en CCRU.

### 3.4. Conclusiones

Fueron evaluados por la técnica de VC, un EDDB y uno de ECV con el objetivo de conseguir un electrodo que nos permitiera trabajar en los potenciales de operación de una CCRU (0.0 V a  $\geq$  1.6 V vs ENH) sin que éste sufriera modificaciones a causa del potencial impuesto por largos periodos de tiempo, dando como consecuencia, el omitir la respuesta electroquímica de los materiales en estudio. Así, según los resultados, el EDDB fue elegido como electrodo de trabajo para las siguientes pruebas electroquímicas.

Se obtuvieron diagramas de Nyquist para los materiales sintetizados en casa, sugiriendo solo el inicio de un semicírculo, ya que no se observa el comportamiento asignado a un capacitor, esperado por la ausencia de un catalizador, lo que presume una mayor resistencia a la corrosión a los diferentes potenciales.

Se demostró con las curvas de polarización que el material con mayor resistencia a la corrosión es el ATO – Mod y el de menor el Carbón Vulcan, según los valores del rango pasivo de potencial a temperatura ambiente y la disminución de los mismos a 60 °C.

Mediante pruebas de estabilidad electroquímica, se observó que el soporte con mayor estabilidad es el ATO – Mod, seguido por el ATO.

Finalmente se realizaron pruebas de estabilidad por VC de ATO / Pt y su comparación con Carbón Vulcan / Pt, en donde se demostró que el ATO es un material con potencial uso como soporte en CCRU.

# **CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS**

## Conclusiones Generales

En una primera etapa fueron sintetizados  $\text{SnO}_2$  en condiciones ácidas y básicas, de cuales se observó un primer aumento en el área superficial a condiciones ácidas. Tomando éste resultado, posteriormente se modificaron las condiciones de síntesis disminuyendo la temperatura de reacción y el aumento del tiempo de reacción de acuerdo a la literatura, obteniendo un crecimiento mayor con respecto a área superficial. Finalmente, se observa un aumento significativo al incorporar la dodecilamina como surfactante en el proceso de síntesis. Por otro lado, según los datos obtenidos la conductividad eléctrica se observa un aumento al incorporar en la red del  $\text{SnO}_2$  el Sb como material dopante, comparables con el Carbón Vulcan y ligeramente superiores al Ebonex, éstos últimos manejados como materiales comerciales y comúnmente usados como soportes en CCRU. Demostrando así, que el polvo final sintetizado en casa (ATO – Mod) cuenta con buenas propiedades de área superficial y conductividad eléctrica para su potencial uso como soporte de electrocatalizadores como Pt e  $\text{IrO}_2$  en CCRU.

Se obtuvieron diagramas de Nyquist para los materiales sintetizados en casa, sugiriendo el predominio de un fenómeno por transferencia de masa, lo que presume una mayor resistencia a la corrosión a los diferentes potenciales que para el comúnmente usado (Carbón Vulcan).

Se realizaron pruebas de polarización de los materiales a base de  $\text{SnO}_2$ , así como de los comerciales, demostrando que el material con mayor resistencia a la corrosión es el ATO – Mod y el de menor el Carbón Vulcan en ambas temperaturas de operación,  $T = \text{ambiente}$  y  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$ .

La estabilidad electroquímica de los soportes se evaluó por cronoamperometría, observando que el ATO – Mod, aunque con menor densidad de corriente, cuenta mayor estabilidad a largos períodos de tiempo,  $t = 8\text{h}$ .

Finalmente, se realizaron pruebas de estabilidad por voltamperometría cíclica del material con mejor resultado, es decir, ATO y su comparación con Carbón Vulcan en una mezcla con Pt como electrocatalizador, en donde se demostró que el ATO es un material con potencial uso como soporte en CCRU.

## Perspectivas

De acuerdo a los resultados mostrados en este trabajo, sería conveniente continuar con la experimentación de diferentes soportes aquí propuestos. En particular pudiera sugerirse:

1. Realizar una caracterización electroquímica más profunda del ATO - Mod pero ahora empleado como soporte de electrocatalizadores de  $\text{IrO}_2$  y Pt y su respectiva comparación con Carbón Vulcan, esto mediante las técnicas las siguientes técnicas:
  - a) Electrodo de disco rotatorio con el fin de obtener parámetros cinéticos sobre las reacciones de interés
  - b) Pruebas de estabilidad electroquímica por voltamperometría cíclica con 1000, 2000 o 3000, ciclos y por cronoamperometría por largos periodos de tiempo,  $t = 12 \text{ h}, 24 \text{ h}, 36 \text{ h}$ , con el con objetivo de simular las condiciones de operación de un CCRU.
  - c) Pruebas de conductividad por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.
2. Efectuar pruebas fisicoquímicas adicionales al material sintetizado, por medio de técnicas como fluorescencia de rayos – X (XRF) y espectroscopía de dispersión de rayos – X para tomar en cuenta los estados de oxidación de los elementos, además de identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes.
3. Obtener los parámetros de desempeño de una monocelda de combustible tipo PEM empleando el soporte sintetizado y realizar estudios de estabilidad de los soportes a las condiciones de una CC y un electrolizador

# **ANEXOS**



## 1. Técnicas de caracterización fisicoquímica.

### 1.1. Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico consiste en el estudio de la variación de masa con la temperatura. Mediante este estudio se puede analizar la pureza de los reactivos a ser utilizados o conocer las temperaturas mínimas necesarias para la obtención de los productos deseados. Al comparar las pérdidas de masa debidas a la descomposición térmica de los reactivos obtenidas experimentalmente con los valores calculados que surgen de la estequiometría de la reacción de descomposición se puede calificar el producto. Los reactivos químicos pueden sufrir variaciones en su composición (cambiar su estado de hidratación o pueden sufrir reacciones de hidrólisis) cuando están en contacto con la atmósfera. Para pesar las cantidades estequiométricas requeridas para la síntesis es necesario conocer exactamente el grado de hidratación del reactivo o, si sufrió una reacción de hidrólisis deberá ser sometido a un tratamiento térmico que permita recuperar la fórmula original.

### 1.2. Difracción de rayos – X (DRX)

En materiales cristalinos, para una dada longitud de onda y una dirección incidente del haz, se observan intensos picos de radiación dispersada. Los picos en la intensidad de la radiación dispersada ocurren, según Bragg, debido a que:

1. Los rayos X son reflejados especularmente por los átomos ubicados en planos dentro del cristal.
2. Los rayos reflejados en planos paralelos sucesivos interfieren constructivamente.

En las muestras policristalinas (polvo), debido a que los ejes cristalinos de los cristales individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por el polvo es el mismo que el que se produciría por combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único <sup>[72]</sup>. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación al volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (h k l) estén en condiciones de difractar <sup>[72]</sup>. Como se sabe, cada especie

cristalina está caracterizada por su propio patrón de difracción de rayos-X, el cual corresponde a las distancias reticulares en la especie.

### **1.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR – TEM, por sus siglas en Inglés)**

En METAR, la imagen corresponde al registro de las intensidades (cantidad de electrones) transmitidos a través de la muestra, los mismos serán absorbidos según las características de la zona de la muestra que atraviesan. El contraste electrónico se debe a la difusión o difracción de los electrones por los átomos que componen la muestra. Si la muestra es amorfa sólo existirá difusión, si es cristalina la absorción de electrones se deberá a los dos fenómenos.

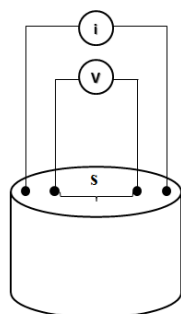
Las dimensiones de las partículas se analizan tomando imágenes por transmisión (campo claro) de una zona de la muestra con la amplificación necesaria. Las imágenes de campo claro se toman interceptando el haz difractado por la muestra del sistema de detección y amplificación, permitiendo que sólo el haz transmitido forme la imagen. También es posible obtener el diagrama de difracción de electrones por efecto de la interacción de haz electrónico con la estructura cristalina de una zona de la muestra, esto permite confirmar la estructura cristalina del material obtenida por difracción de rayos X.

### **1.4. Análisis de Área Superficial, Brunauer - Emmett – Teller (BET)**

El método más común para la medición de áreas superficiales se base en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se puede adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para determinar el área superficial es necesario identificar la cantidad adsorbida, que corresponde a la capa monomoléculas. Puede existir una incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con el método corresponde con exactitud al área superficial.

## 1.5. Conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.

La forma más fácil de medir la resistividad específica de un material es utilizando el método de las cuatro puntas o método de Kelvin, colocando una película delgada y compacta de la muestra sobre una superficie aislante previamente equipada con cuatro contactos eléctricos, como se muestra en la Figura. 4.1. Se aplica una corriente pequeña entre los contactos externos, midiendo la diferencia de potencial entre los contactos internos y mediante la ley de Ohm, se calcula la resistencia.



**Figura 1.1.** Arreglo sencillo del método de las cuatro puntas comúnmente usado para las medidas de conductividad de un material.  $V$  es la diferencia de potencial,  $i$  es la corriente,  $d$  es el espesor de la película y  $s$  es la separación entre las puntas de prueba

## 2. Técnicas de caracterización electroquímica

### 2.1. Voltamperometría Cíclica (VC)

La voltamperometría Cíclica, es una técnica electroquímica la cual se utiliza para obtener información cualitativa sobre las reacciones electroquímicas, además de proveer información sobre los procesos de adsorción, y la cinética de las reacciones heterogéneas con transferencia de electrones. La finalidad de dicha técnica es encontrar los potenciales de oxidación y reducción de las especies electroactivas, así como hacer evaluaciones del efecto del medio en que tienen lugar los procesos de óxido-reducción. La técnica de VC consiste en aplicar un potencial controlado entre ambos electrodos de una celda electrolítica y, posteriormente, medir la corriente que se genera en la misma como consecuencia de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en los electrodos <sup>[84]</sup>.

El potencial del proceso de óxido-reducción y su reversibilidad electroquímica son dos datos importantes que se adquieren de un voltamperograma cíclico. Durante el barrido de potencial, se registran las mediciones de corriente producidas en el electrodo de trabajo y el gráfico resultante de corriente (A) contra potencial (E) es denominado voltamperograma cíclico, Figura 3.1. [63].

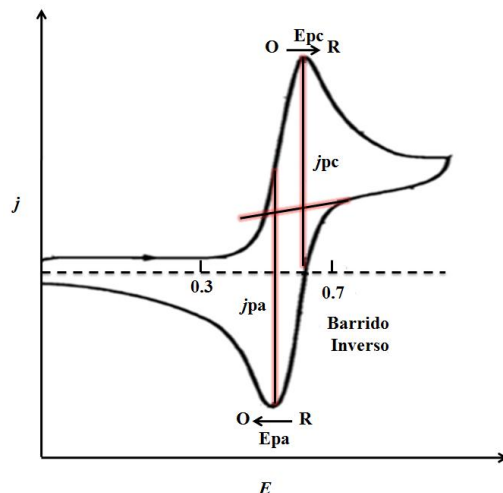


Figura 2.1. Voltamperograma cíclicos para una reacción reversible ( $O + ne^- \rightleftharpoons R$ ) de oxido-reducción

## 2.2. Estudio por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés)

La espectroscopía de Impedancia Electroquímica es una técnica de corriente alterna que se constituye en una herramienta muy útil para determinar el comportamiento de sistemas electroquímicos. Esta técnica consiste en aplicar un potencial sinusoidal de pequeña amplitud (5 – 10 mV para garantizar la linealidad de la respuesta) a un sistema electroquímico en un estado estacionario y analizar la respuesta, que presentará cierta amplitud y una diferencia de fase con relación a la señal aplicada. El análisis se hace a través de gráficos de Bode, amplitud y ángulo de fase en función de la frecuencia, o diagramas de Nyquist, parte imaginaria en función de la parte real de la impedancia. A partir de la respuesta es posible aplicar diversos criterios de diagnóstico para interpretar el comportamiento del sistema. Por otro lado, resulta más útil, pero no siempre posible, hacer un modelo del sistema, obtener a partir de éste la impedancia como función de las frecuencias y compararla con los resultados experimentales Figura 3.2 [85,86].

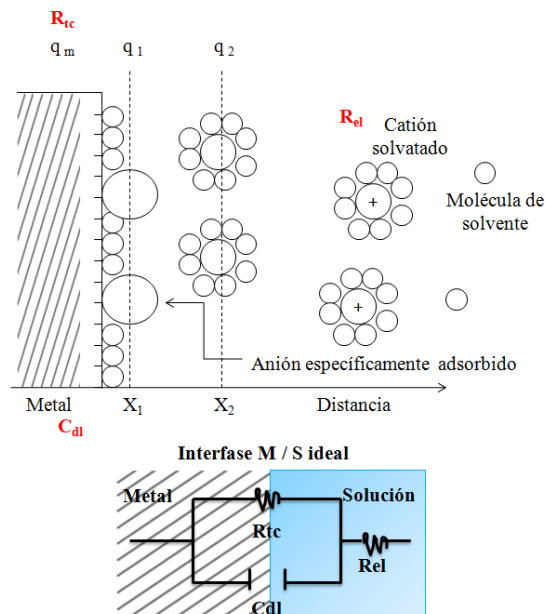


Figura 2.2. Similitud de la interface electricada con un circuito equivalente

Ésta técnica ha sido usada para estudiar catalizadores dispersos y las celdas como un todo, ya que permite detectar y evaluar diversos procesos en el electrodo y en electrolito [87,88]. Un aspecto importante es que la respuesta de un catalizador disperso aparece como un único semicírculo en un gráfico de Nyquist Figura 3.3. Este comportamiento simple es sólo aparente ya que la interfase dominada por la capacidad de la doble capa, por la naturaleza del electrodo cuya área es elevada, y en especial por ser de alta área, presenta un valor muy elevado [89-90].

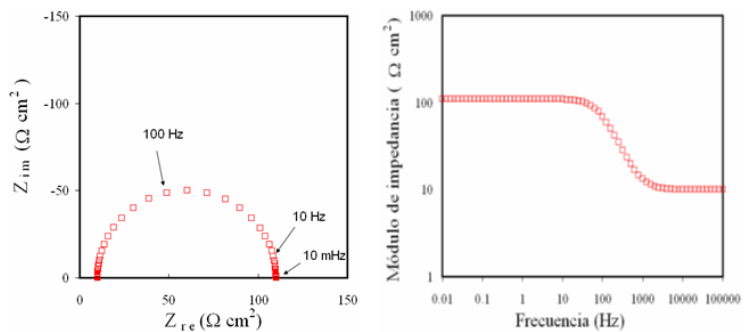


Figura 2.3. a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode

### 2.3. Curvas de polarización

La forma más rápida de conocer la respuestas electroquímicas de un metal o de una aleación en un amplio rango de potencial, es realizando una curva de polarización

o curva potenciodinámica. Este tipo de pruebas permite obtener varias regiones electroquímicas que pueden asociarse a proceso de polarización por concentración, polarización por pasivación y pasividad. Estos procesos dependen no sólo del material si no de las condiciones del medio al cual estará sometido. En la Figura 2.4., se muestran las principales zonas de una curva de polarización y su significado.

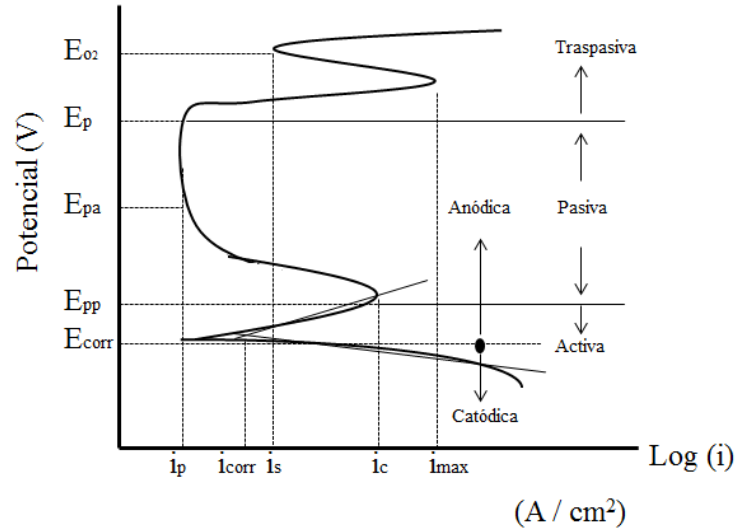


Figura 2.4. Curva de polarización teórica

La determinación de los potenciales pasivo primario y de rompimiento es útil en la evaluación de la resistencia a la corrosión, es importante tener en cuenta que la presencia de esta capa pasiva no necesariamente significa que el material no se corroe, sino que es posible que su velocidad de corrosión sea tan baja que funcione adecuadamente por un periodo suficiente prolongado [91,92].

De manera general, la velocidad de corrosión se mide en términos de corriente. Sin embargo, muchas veces nos referimos a la velocidad de corrosión en unidades de masa por unidad de área por unidad de tiempo. La interconversión entre ambas magnitudes es sencilla si se conocen las leyes de Faraday el peso atómico del material que sufre corrosión [93].

$$\frac{\mu A}{cm^2} \times \frac{10^{-6} A}{\mu A} \times \frac{C}{s} \times \frac{1 eq}{96,500 C} \times \frac{10^3 mg}{1 g} \times \frac{P_{atómico}}{n_{electrones}} \times \frac{86,400 s}{día} \times \frac{10^2 cm^2}{dm^2} = mdd$$

## 2.4. Cronoamperetría (CA)

Ésta técnica consiste en aplicar un salto de potencial al sistema (suficiente para causar la reacción electroquímica) y se estudia la variación de la corriente contra el tiempo. En cronoamperetría, el potencial en el electrodo de trabajo aumenta bruscamente de un potencial inicial a un potencial final en la región de control difusional, es importante señalar que la solución no se agita. Se elige un potencial fijo inicial, de esta manera se obtiene una respuesta en corriente. De entrada la corriente que se registra es alta, y posteriormente ésta decae de manera exponencial. Esto debido que la especie activa más cercana al electrodo es consumida muy rápidamente hasta alcanzar un estado estacionario [63].

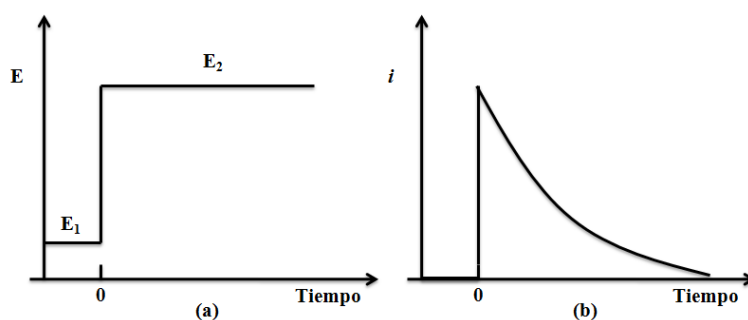


Figura 2.5. Cronoamperetría a) excitación y b) respuesta

Si el escalón de potencial es lo suficientemente grande, el sistema quedará controlado por la difusión de la especie electroactiva y así la respuesta satisface la ecuación de Cottrel.

$$i(t) = nFAC \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} t^{-1/2} \quad \text{Ecuación 3.1.}$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $A$  es el área del electrodo en  $\text{cm}^2$ ,  $C$  es la concentración de la solución electrolítica en  $\text{mol cm}^{-3}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  y  $F$  es la constante de Faraday. Esta ecuación predice un comportamiento lineal de  $i$  vs  $t^{-1/2}$ . Por lo tanto, de la pendiente de dicho trazo se pueden determinar cualquiera de los parámetros mostrados que en ella se encuentran [64].

## Referencias

---

- [1] O. A. Castellanos, Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), Diciembre, (2009).
- [2] M.P. Gurrola, D. S. Torres Amaya, I.L. Escalante García, S.M. Durón Torres, L.G. Arriaga Hurtado, Caracterización electroquímica de diversos materiales en su uso como soportes para electrocatalizadores de Pt, RuO<sub>2</sub> y IrO<sub>2</sub>, Memorias del XXIV del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Puesto Vallarta, Jal. Mayo (2009).
- [3] J. Ma, S. Sui, Y. Zhai, J. Power Sources (177), 470, (2008).
- [4] V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, Electrochim Acta, 52 - 3794 (2007).
- [5] L. H. Franzen, J. E. Vilt, and D. C. Johnson, J. Electrochem. Soc., (4)141 - 435, (1994).
- [6] E. Gileadi, Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientist, VCH Publishers, Ed John Wiley & Sons 51 - 52, (1993).
- [7] Antolini E., Gonzalez E.R., Ceramic materials as support for low-temperature fuel cell catalysts, Solid State Ionics, 180,746-63, (2009)
- [8] Vicent F., Morallón E., Quijada C., Vázquez J.L., Aldaz A., Characterization and stability of doped SnO<sub>2</sub> anodes, J Appl Electrochem, 1998; 28:607-12.
- [9] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla and J. E. McGrath, Chemical Reviews, (104), 4587 - 4612, (2004).
- [10] S. Srinivasan, L. Blomen and M.N. Murgurwa, Fuel Cell System, Ed. Marcombo New York, 345 (1993).
- [11] E. W. Justi, "Hidrógeno Solar energías para el futuro", Ed. Marcombo, (2), 31 - 40, (1985).
- [12] D.M. Calderón, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), (2004).
- [13] A. J. Bard, G. I. Fritz Scholz, Electrochemical Dictionary, Ed. John Wiley & Sons 399, (2008).
- [14] J.O`M. Bockris, T. N. Veziroglu, Int. J. of Hydrogen Energ, (32), 1605 - 1610, (2007).
- [15] S. M. Durón Torres, "Tesis Doctoral," Centro de Investigación de Estudios Avanzado (CINVESTAV- I.P.N) (2000).
- [16] J. C. Cruz, "Tesis de maestría" Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en electroquímica (CIDETEQ) (2009).



- [17] S. Gilman and D. Chu in Handbook of fuel cells: Fundamentals, technology and application. Ed. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, Ed. John Wiley & Sons, (2), 652, New York (2003).
- [18] N.A. Vante, Electroquímica y Electrocatálisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, Vol. Ib Ed. Nicolás Alonso Vante. 149 - 176, (2002).
- [19] R. G. González Huerta, M. A. Leyva, O. Solorza Feria, Rev. Soc. Quím. Méx, (48), 1- 6, (2004).
- [20] J. Wang, Analytical Electrochemistry, Second Edition, Wiley-VCH, New York (2001).
- [21] A. Minguzzi, M. A. Alpuche-Aviles, J. R. López, S. Rondinini, and A. J. Bard, Anal. Chem. (80), 4055 – 4064, (2008).
- [22] <https://www.llnl.gov/str/Mitlit.html> Diciembre, (2012).
- [23] G. D. J. Harper, “Fuel Cell Projects for the Evil Genius” Ed. MacGraw-Hill, United States of America, Washington 1- 5, 23 - 29, (2008).
- [24] M. Gattrell and B. Macdougall, Handbook of Fuel Cell-Fundamentals, Technology and Applications, Ed. Wolf Vielstich, 443 - 464, New York (2003).
- [25] K. Kinoshita, Electrochem Oxygen Technology, John Wiley y Sons Eds., New York, (1992).
- [26] C. Mocchi, A.C. Tavares, S. Trasatti, J. Electrochem. Soc, 362 - 370, (2007). [27]
- [27] J. Prakash, D. Tryk, W. Aldred, E. Yeager, Cap 8: “Transition metal oxide electrocatalysts for O<sub>2</sub> electrodes”, en Electrochemistry in Transition, Ed. O.J. Murphy, S. Srinivasan, B.E. Conway, Plenum Press, New York, (1992).
- [28] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, Int. J. Hydrogen Energy, (33), 4955 (2008).
- [29] T. Ioroi, N. Kitazawa, K Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, J. Electrochem. Soc., (147), 2018, (2000).
- [30] Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, Int. J. Hydrogen Energy, (32), 400 (2007).
- [31] B. González Huerta, “Tesis de licenciatura” Instituto Tecnológico de Orizaba (ITO), Junio, (2009).
- [32] M. P. Gurrola, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), (2010).
- [33] B. L. García, R. Fuentes, J. W. Weidner, J. Electrochem. Soc., 10, B108, (2007).
- [34] J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc., 153, A1432, (2006).

- [35] N.V. Krstajic, L.M. Vracar, V.R. Radmilovic, S.G. Neophytides, M. Labou, J. M. Jaksic, R. Tunold, P. Falaras y J. M. Jaksic, *Surface Science* 601, 1949 – 1966, (2007).
- [36] V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim Acta* 52 - 3794 (2007).
- [37] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. of Power Sources* 157, 28 – 34, (2006).
- [38] A.Di Blasi, C. D'Urso, V. Baglio, V. Sntonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, F. Matteucci, L. G. Arriaga, Preparation and evaluation of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub>-Pt and IrO<sub>2</sub>-TaO<sub>5</sub> catalysts for the oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer, *J. Appl Electrochem*, 39, 191 - 196, (2009).
- [39] J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortíz–Frade, L. G. Arriaga, *Int. J. Hydrogen Energ.* 32 (2012) 13522
- [40] V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, *Electrochim Acta* 52 - 3794 (2007).
- [41] S. V. Kraemer, K. Wikander, G. Lindbergh, A. Lundbland, A. E. C. Palmqvist, *J. Power Sources*, (180), 185 - 190, (2008).
- [42] G. Sasikumar, J. W. Ihm, H. Ryu, *J. Power Sources* 132 (2004) 11-17.
- [43] J. R. Smith, F. C. Walsh, *J Applied Electrochem*, (28), 1021 - 1033, (1998).
- [44] J. R. Smith, A. H. Nahle, F. C. Walsh, *J Applied Electrochem*, 27, 815 - 820, (1997).
- [45] L. He, H. F. Franzen, D. C. Jhonson, *Physical Review A*, 61, 15, (1995). [46]
- [47] E. Antonili, E.R. Gonzalez, *Solid State Ionic*, 180 (2009), 646 – 763. [48]
- [48] W. F. Smith, *Ciencia e Ingeniería de Materiales*, pp.452-456, Editorial Mc Graw Hill, 3ra edición, Mexico D.F (2004).
- [49] V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry*, pp 281-286, Editorial Wiley-VCH, Vol. 4, Weinheim (1999).
- [50] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia and G. Yi, *Material Chemistry and Physical*, 98, (2006), 353 – 357. [51] Y. D. Wang, I. Djerdj, B. Smarsly & M. Antonietti, *Chemistry of Materials*, 21, 3202–3209, (2009).
- [52] H.J. Jeon, M. K. Jeon, M. Kang, S. G. Lee, Y.L. Lee and Y. K. Hong, *Materials Letters*, 59, 1801–1810, (2005).
- [53] A. Seko, A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Structure and stability of a homologous series of tin oxides, *Phys.Rev.Lett.* 100(2008) 0457021–0457024.
- [54] A. T. Marshall, R. G. Haverkamp, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 1978–1984
- [55] X. Wu, K. Scott, *Int. J. of Hydrogen Energy*, en prensa (2010).

- [56] M. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, R. Boukherrou, S. Szunerits, *Electrochem. Comm.* 10 (2008) 1041.
- [57] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugère, T. Buffeteau, G.Campet, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 5240.
- [58] E. Antolini, E.R. Gonzales, *Solid State Ionics*, 180, (2009), 746 – 763.
- [59] J. C. Cruz, “Tesis de Doctorado” Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en electroquímica (CIDETEQ) (2012).
- [60] J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) A1432.
- [61] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, *J. App. Electrochem.*, 28 (1998) 607.
- [62] Cruz, J. C.; Rivas, S.; Beltran, D.; Meas, Y.; Ornelas, R.; Osorio-Monreal, G.; Ortiz-Frade, L.; Ledesma-García, J.; Arriaga, L.G. *Int. J. HydrogenEnerg.* 32, 13522, (2012).
- [63] A.L. Santos, D. Profeti, P. Olivi, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2615.
- [64] K.-S. Lee, I.-S. Park, Y.-H. Cho, D.-S. Jung, N. Jung, H.-Y. Park, Y.-E. Sung, *J. Catal.* 258 (2008) 143.
- [65] A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Volpe Jr., H. Weinberg, K. Yaccato, *Appl. Catal. A* 217 (2007) 139.
- [66] E. K. Tuseeva, N.A. Mayorova, V.E. Sosenkin, N.F. Nikol'skaya, Y.M. Vol'fkovich, A.V. Krestinin, et al., *Russ J Electrochem* 44, 884-93, (2008).
- [67] T. Kololuoma, L. S. Johansson, J. M. Campbell, A. Tolonen, M. Halttunen, T. Haatainen et al., *Chemistry of Materials*, 14, 4443–4447, (2002).
- [68] Seo, M., Akutsu, Y., & Kagimoto, H. , Preparation and properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub> /metal substrates by sol–gel and dip coating. *Ceramics International*, 33, 625–629,(2007).
- [69] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol – Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990) ch. 2 and 9.
- [70] L.L. Hench and J.K. West, *The sol – gel process*, *Chem. Rev.* 1990, 90, 33 – 72.
- [71] C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.* **18**, 1007 (1994).
- [72] Klug H. P. y L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures* (Ed. WILEY&SONS, 1974).
- [73] C. R. Brundle, C.A. Evans,Jr., S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization*, Ed. Butterworth Heinemann, 122, (1992).
- [74] A.J. Vega and G.W. Scherer, *J. Non-cryst.Solds*, 11, 153-166, (1989).

- [75] J.W. Patrick, Porosity in Carbons: Characterization and Applications, (1995).
- [76] J.Y. Hwang, A. Chatterjee, C.H. Shen, J.H. Wang, C.L. Sun, Oliver Chyan, C.W. Chen, K.H. Chen, L.C. Chen, Mesoporous active carbon dispersed with ultra-fine platinum nanoparticles and their electrochemical properties, *Diamond & Related Materials* 18, 303–306, (2009).
- [77] D.R. Schryer, B.T. Upchurch, J.D. Van Norman, K.G. Brown, J. Schryer, *J. Catal.* 122 (1990) 193.
- [78] Sing, K. S. W.; Everett D. H.; Haul R. A. W.; Moscou L.; Pierotti R. A.; Rouquerol J. y Siemieniowska T.; *Pure Appl. Chem.* 57, 603, (1985).
- [79] K. S. W. Sing et al., Physisorption data for gas/solid systems. *Pure Appl. Chem.* 57, (1985) 603–619.
- [80] S. Thitimun, N. Thanabodeekij, A.M. Jamieson, S. Wongkasemjit, *Journal of European Ceramic Society*, 23, 417 – 427, (2003).
- [81] Jiaqi Fan, Guohua Zhao, Hongying Zhao, Shouning Chai, Tongcheng Cao, Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO<sub>2</sub> electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen, *Electrochimica Acta* 94, 21–29, (2013).
- [82] M. A. Maki-Jaskari, T. T. Rantala, Possible structures of non stoichiometric tin oxide: the composition Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 12, 33–41, (2004).
- [83] J. Oviedo, M. J. Gillan, Energetics and structure of stoichiometric SnO<sub>2</sub> surfaces studied by first principles calculations, *Surf.Sci.* 463, 93–101, (2000).
- [84] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamental and Applications*, Second Edition, Ed. Wiley, 594 - 601, (2001).
- [85] M.E. Orazem y B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Ed. Jhon Wiley, 3, 5, 61, 70, (2008).
- [86] J. Pérez, E.R. González, E.A. Ticianelli, *J Electrochem Soc* 145 -2307, (1998)
- [87] E. Barsoukou y J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and applications*, Second Edition, WILEY-INTERSCIENCE, 2, 12, 13, 234, (2008).
- [88] V.A. Paganin , C.L.F. Oliveira, E.A. Ticianelli, T.E. Springer, E.R. González, *Electrochim Acta*, 43,3761, (1998).
- [89] G.Chen, C. Waraksa, H.Cho, D. Macdonald and T. Mallouk, *EIS Studies of Porous Oxygen Electrodes with Discrete Particles, Impedance of Oxide Catalyst Supports*, 150, (2003).

- [90] G. Vázquez Huerta, D. C. Martínez Casillas, O. Solorza Feria, Análisis por impedancia de la reacción de reducción de oxígeno en celdas de combustible tipo PEM utilizando PdCo, Memorias del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Zacatecas, Zac., Mayo (2010).
- [91] W. Stephen Tait. "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists" Pais ODocs Publications . U.S.A. A. 1994.
- [91] D.A. Shores and G.A. Deluga. Basic Materials Corrosion Issues, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. W. Vielstich, H.A. Gasteir, A. Lamm. Vol 3. Wiley & Sons. 2003.
- [93] S. Rivas, "Tesis Doctoral" Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) (2009).
- [94] I.L. Escalante García, "Tesis de Maestría", Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, (CIDETEQ) (2007).
- [95] Nestor Perez, "Electrochemistry and corrosion science", Kluwer Academic Publishers, Boston 2004.
- [96] W. Stephen Tait, "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists ", Pais ODocs Publications. USA, (1994).
- [97] Olaf. M. Magnussen, Corrosion Protection by Inhibition, Chapter 5, corrosion and Oxide Films, M. Stratmann and G.S. Frankel. Vol. 4, Encyclopedia of Electrochemistry, Ed. A.J. Bard and M. Stratmann, WILEY-VCH, Germany, 435 – 459, (2003)
- [98] C. Galeano, J.C. Mieier, V. Pinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topaluv, A. Lu, K.J.J. Mayrhofer and Ferdi Schuth, J. Am. Che. Soc. 134, 20457 – 20465 (1012).
- [99] R. Woods, Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem. 49, 217 (1974).
- [100] J. M. Doña–Rodríguez, J.A.Herrera–Melián, J. Perez–Peña, J. Chem. Edu. 77, 9,1195 (2000).
- [101] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, G. Yi, Particuology, 371, 1243, (2012).
- [102] R. Koivula, Cent. Eur. J. Chem. 8, 1179–1184, (2010).
- [103] E.K. Shokr, M.M. Wakkad, H.A. AbdEl-Ghanny, H.M. Ali, J.Phys.Chem.Solids, 61, 75–85, (2000).
- [104] P. Day, Inorg. Chem. 2, 452–456, (1963).
- [105] F.J. Berry, Adv. Catal. 30, 97–131, (1981).
- [106] J. Montero, J. Herrero, C. Guillén, Sol. Energy Mater. Sol. Cell., 94, 612 – 616, (2010)

<sup>[107]</sup> L .S. Wang, H.F. Lu, R.Y. Hong, W.G. Feng, Power Technology, 224, 124 – 128, (2012)