

# **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE $\text{TiO}_2$ SUB-ESTEQUIOMÉTRICO MODIFICADO CON Ta COMO SOPORTE PARA URFC**

Mayra P. Gurrola<sup>1</sup>, Ismailia L. Escalante-García<sup>1</sup>, Sergio M. Durón-Torres<sup>1\*</sup>,  
Luis G. Arriaga-Hurtado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Universitario Siglo XXI, Carr. Zacatecas.-Guadalajara, La Escondida, Zacatecas, 98160

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

\*Tel: (492) 9256690 ext. 6130, duronsm@prodigy.net.mx

## **RESUMEN**

En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización electroquímica de un óxido de titanio sub-estequiométrico modificado con Tantalio ( $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ ) para su uso como soporte en el electrodo de oxígeno de una URFC. La síntesis del soporte se llevó a cabo por el método de reducción a temperatura programada (TPR) a  $1050^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 h. El polvo obtenido se caracterizó por difracción de rayos X, encontrando que se trata de un material cristalino. A través de estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica, cronoamperometría y espectroscopia de impedancia electroquímica se evaluó su estabilidad electroquímica, su conductividad eléctrica y su capacidad como agente dispersor. Los resultados revelaron que el soporte a base de  $\text{TiO}_2$  modificado con Ta presenta buenas propiedades eléctricas y buena estabilidad electroquímica a  $E \approx 1.5 \text{ V}$  vs. ENH en ausencia y presencia de  $\text{O}_2$ , en comparación con otros soportes a base de Carbón y de un óxido de titanio sub-estequiométrico comercial, Ebonex®. Estos resultados indican que el nuevo soporte presentaría ventajas para el diseño de electrodos de oxígeno de una URFC.

Palabras Clave: soportes, URFC, Ebonex®, Electrodo de Oxígeno.

## **PRESENTACIÓN ORAL**

## 1. Introducción

Uno de los sistemas para el aprovechamiento del hidrógeno como vector energético y para la generación de energía de forma limpia y sustentable, que se considera tienen un futuro prometedor, es la celda de combustible regenerativa unificada (URFC)[1,2]. Análogamente a otras pilas de combustible de baja temperatura, la clave tecnológica para el buen desempeño de la URFC es el diseño del electrodo de oxígeno. En este contexto, una buena cantidad de estudios se enfocan a la búsqueda de electrocatalizadores bifuncionales eficientes para las reacciones del electrodo de oxígeno, reducción de oxígeno a 1.0 V ENH (ORR) y la oxidación del agua a 1.5 V ENH (OER)[3-7]. No obstante, las investigaciones respecto al uso de un soporte para electrocatalizadores bifuncionales están adquiriendo una gran relevancia, ya que su empleo en el electrodo de oxígeno proporcionaría una disminución de la carga catalítica y, a su vez, los costos de construcción de la URFC.

En el campo de celdas de combustible (FC) es ampliamente reconocido que el carbón es el material más eficiente para su empleo como soporte [9]. Dentro de sus principales ventajas, el carbón posee una alta conductividad eléctrica y una estructura porosa, las cuales se asocian a proporcionar buen contacto entre las partículas de catalizador y a una gran área superficial para la dispersión del catalizador [9 - 13]. Sin embargo, el carbón presenta una corrosión de su superficie a  $E \geq 0.8$  V ENH influyendo directamente en el desempeño de la celda de combustible [14,15].

Los sub - óxidos de Ti ( $Ti_nO_{2n-1}$  donde  $4 \leq n \leq 10$ ); el  $TiO_2$  dopado con Ru, Nb, Ta y V; el  $TiO_2$  nanoestructurado; el  $SnO_2$  dopado con Sb y Ru; el  $WO_x$ ; el  $RuO_2$ ;  $S - ZrO_2$ ; el  $SiO_2$  y algunos carburos de Ti, B y W son algunos de los materiales, diferentes al carbón, que han sido investigados para su empleo como soporte de Pt en el cátodo de una celda de combustible [16-21]. De acuerdo a la literatura, estos materiales muestran resultados prometedores, ya que exhiben una alta resistencia a la corrosión a  $E \geq 0.8$  V ENH y una conductividad eléctrica aceptable. Sin embargo, la mayoría de ellos poseen una baja área superficial propiciando una baja dispersión del catalizador y a su vez una cinética pobre de las reacciones electroquímicas.

Entre los sub - óxidos de Ti se encuentra el Ebonex®, que es un material cerámico que ha adquirido una gran importancia como posible sustituto del carbón como soporte en el campo de sistemas de generación de energía, FC y URFC, debido a que presenta una

razonable conductividad eléctrica ( $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ ) y una alta resistencia a procesos de corrosión hasta potenciales cercanos a 2.2 V ENH [21-23]. Sin embargo, se ha reportado que el Ebonex® exhibe un área superficial relativamente baja ( $1 - 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) comparada con la del Carbón Vulcan XC-72 ( $254 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [23-25]; por ello se considera que nuevas propuestas de síntesis y la incorporación de un metal mejorarían sus propiedades físicas, tales como estabilidad, conductividad eléctrica, área superficial y morfología, para así obtener un soporte más eficiente para su aplicación en el electrodo de oxígeno de una URFC.

En este contexto, este trabajo reporta los resultados preliminares de la síntesis de un sub-óxido de titanio modificado con Ta ( $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ ) por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), empleando como precursores  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P – 25) y un precursor de Ta. Algunas de las propiedades físicas del  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  se evaluaron electroquímicamente en un sistema de media celda simulando las condiciones de operación de una URFC. Los resultados obtenidos se compararon con aquellos registrados para el sub – óxido comercial, Ebonex®, y algunos soportes de carbón.

## 2. Condiciones Experimentales

### 2.1. Síntesis del polvo $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$

El soporte a base de  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  se preparó a partir de una mezcla de 80 % en peso de  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P – 25) y 20% en peso de un precursor de Tantalio (Ta) obtenido por precipitación de una solución acuosa de  $\text{TaCl}_5$ , 99.9 % Ta (Strem Chemical) a  $80^\circ\text{C}$  [26]. Una muestra de 50 mg de  $\text{TiO}_2 - \text{Ta}$  se trituroó en un molino planetario y, posteriormente, se colocó en un microreactor de cuarzo de un sistema de reducción a temperatura programada (TPR, CHEMBET – 3000). El polvo  $\text{TiO}_2 - \text{Ta}$  se calentó de temperatura ambiente a  $1050^\circ\text{C}$  en una atmósfera controlada de  $\text{H}_2$  al 10% en Ar con un flujo constante de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ . La calcinación del polvo se realizó a  $1050^\circ\text{C}$  por un tiempo de 2 h. La temperatura se monitoreó con un termopar colocado dentro del reactor y se registró el perfil de la reducción térmica del  $\text{TiO}_2 - \text{Ta}$  hasta formar el sub – óxido dopado.

### 2.2. Caracterización estructural de $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$

Se obtuvieron espectros de XRD del  $\text{TiO}_2$  (Degussa, P – 25), del precursor de Ta, de la mezcla  $\text{TiO}_2 - \text{Ta}$ , antes y después del proceso de molienda, y, finalmente, del polvo  $\text{Ti}_x\text{O}_y$

– Ta obtenido por TPR a 1050°C por 2 h. El análisis por XRD se realizó a través de un difractómetro Philips X – Pert con una fuente de radiación Cu K $\alpha$  a 40 kV y 30 mA.

## 2.3. Estudio Electroquímico de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta

### 2.3.1. Preparación de Electrodos

El estudio electroquímico se realizó sobre electrodos preparados a partir de una tinta de 2 mg de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta, Nafion® (5 wt. %, Aldrich) y etanol (grado espectroscópico, Aldrich). La tinta se colocó en un baño ultrasónico hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se tomó una alícuota de 2  $\mu$ L y se depositó sobre la superficie de un disco de carbón vítreo (d = 3 mm) previamente pulido con alúmina 0.05  $\mu$ m a acabado espejo. El electrodo de carbón vítreo modificado con Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta se mantuvo en una estufa a una T = 70°C para evaporar los solventes. Se obtuvo una película uniforme de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta, la cual fue empleada como electrodo de trabajo. De forma equivalente, se fabricaron electrodos a base de diversos soportes como carbón Vulcan XC – 72 (Cabot), nanotubos de carbón (CIDETEQ)[26] y Ebonex® (Atraverda). La carga de soporte sobre la superficie del disco de carbón vítreo fue de aproximadamente 0.27 mg cm<sup>-2</sup>.

### 2.3.2. Caracterización electroquímica de Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta

El estudio electroquímico de los diversos soportes se realizó en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M (ESM = 0.68 V vs. ENH), el cual se colocó en un compartimiento separado de una celda convencional conectado a través de un capilar de Luggin. Como contra electrodo se empleó una malla de Pt y como electrodo de trabajo los materiales en estudio. El electrolito soporte empleado en todo el estudio fue una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Un potencióstato/galvanostato EG&G, PAR VersaStat 3 acoplado a una FRA se empleó para realizar las mediciones electroquímicas correspondientes.

La estabilidad del Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta se evaluó por cronoamperometría (CA) a un potencial anódico de 1.8 V vs. ENH por un tiempo de 12 h en atmósfera de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. El comportamiento electroquímico del Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta posterior a la prueba de estabilidad se estudió por voltamperometría cíclica (CV) en una ventana de potencial de 1.38 V a -0.04 V

ENH en sentido anódico a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y atmósfera de  $\text{N}_2$ . Finalmente, se realizaron estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) 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 realizaron en una atmósfera de  $\text{N}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Los valores de corriente reportados en este trabajo se normalizaron con respecto al área geométrica y los valores de potencial son referidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Caracterización fisicoquímica del $\text{Ti}_x\text{O}_y$ – Ta

Los resultados obtenidos para el análisis por TPR revelan una señal asociado a diferentes procesos de reducción química con  $\text{H}_2$  de los precursores  $\text{TiO}_2$  y Ta durante la etapa de calentamiento de  $25^\circ\text{C}$  a  $1050^\circ\text{C}$  y de calcinación en la síntesis del  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -Ta, Figura 1[27].

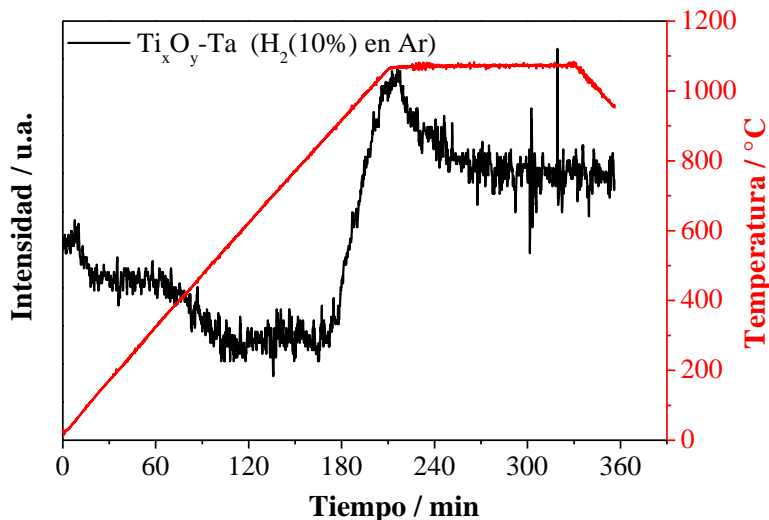
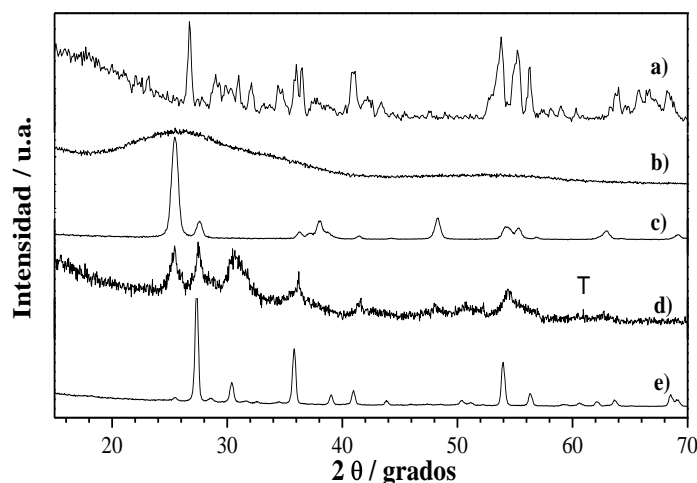


Figura 1. Análisis por TPR de la síntesis de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -Ta a  $1050^\circ\text{C}$ .

Dentro de los procesos que se presumen durante la síntesis de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ -Ta son: pérdida de agua fisisorbida y por especies hidroxílicas superficiales a  $100^\circ\text{C}$  y  $200^\circ\text{C}$ , respectivamente; formación de la fase cristalina  $\text{TiO}_2$  (rutilo) a  $850^\circ\text{C}$  y, finalmente, la reducción química a  $1050^\circ\text{C}$  de la fase  $\text{TiO}_2$  con la formación de una mezcla de óxidos de titanio sub-estequiométricos,  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  [24]. A  $600^\circ\text{C}$  se alcanza a apreciar un proceso que

se atribuye a un cambio de fase del precursor de Ta, posiblemente la formación de un óxido de tantalio o su reducción en la estructura del sub-óxido de titanio. Los procesos observados por TPR fueron confirmados por Difracción de Rayos – X (XRD).



*Figura 2. XRD para: a) Ebonex®; b) Precursor de Ta; c) TiO<sub>2</sub> (Degussa – P25); d) Mezcla 80 % en peso TiO<sub>2</sub> - 20 % en peso Ta molido por 20 h y e) Sub – óxido de Ti sintetizado por TPR a 1050°C (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – Ta).*

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción de Rayos – X que muestran la composición del Ebonex®, de los polvos precursores y del soporte sintetizado (Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Ta). De acuerdo a la Figura 2a, el sub-óxido de titanio comercial, Ebonex®, revela la presencia de picos correspondientes a diversas fases Magneli como Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>5</sub>O<sub>9</sub> y Ti<sub>6</sub>O<sub>11</sub> en un intervalo de 20° a 50° en 2θ, predominando la estructura cristalina Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> y a la cual se le atribuye su conductividad[20,22,24]. Los picos observados a valores de 2θ > 50° no fue posible identificarlos, sin embargo, se presume que corresponden a la misma mezcla de sub-óxidos de titanio. La Figura 2d exhibe la composición de la mezcla precursora, 80 % en peso de TiO<sub>2</sub> – 20 % en peso de Ta (TiO<sub>2</sub> – Ta), molida por 20 h. La mezcla TiO<sub>2</sub> - Ta revela la presencia de un pico a ≈ 30° en 2θ, el cual se identifica como TiO<sub>2</sub>(Brookita). Asimismo, se identifican las señales características del TiO<sub>2</sub> (Anatasa) y TiO<sub>2</sub> (Rutilo) a 25.5° y 27.5°, respectivamente. En adición, se registró una señal a 31° en 2θ que se asocia a la estructura tetragonal del TaO<sub>5</sub>. De acuerdo a estos resultados, es posible mencionar que en el proceso de molienda se produjo un cambio estructural y/o que ocurrió una reacción mecánica entre los precursores, Figura 2d.

Finalmente, la Figura 2e revela que la estructura del material sintetizado por TPR a 1050°C ( $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ ) sufrió una serie de modificaciones en la reducción química con  $\text{H}_2$ ; por ejemplo, las señales registradas a 30.5° y 35.5° se asocian a la formación de la fase  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , a la cual se le atribuye la conductividad de los materiales cerámicos basados en óxidos de titanio sub-estequiométricos [22]. En adición, se observó una serie de estructuras cristalinas que no fue posible identificar, pero se relacionan con la formación de diversas fases Magneli, tales como  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$  y  $\text{Ti}_6\text{O}_{11}$ . La señal de Ta se registró como  $\text{TaO}_5$  a 28.2° y en el intervalo de 49° a 50° en  $2\theta$ ; no obstante, no se descarta una posible inclusión del átomo de Ta en las vacancias de las estructuras de las fases Magneli. El polvo  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  registró una señal atribuida a la fase  $\text{TiO}_2$  (Rutilo) a 27.5° tal como se contempló en el análisis por TPR.

### 3.2. Estudio electroquímico del soporte $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ .

#### 3.2.1. Estabilidad electroquímica de $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ .

La estabilidad electroquímica del  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  se evaluó por cronoamperometría (CA) simulando las condiciones de operación de una URFC, principalmente, en el modo de electrólisis,  $E \approx 1.5$  V. De esta forma, el  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  fue sometido a un pulso de potencial anódico de 1.8 V por un periodo continuo de 12 h en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en atmósfera de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , Figura 3a y 3b, respectivamente. Asimismo, y con fines comparativos, se obtuvieron las respuestas cronoamperométricas para diversos soportes que han sido investigados y empleados en la fabricación de electrodos para celdas de combustible de baja temperatura [8,28-29].

En la Figura 3 se observa que la corriente registrada para el polvo  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  es menor que la asociada al Ebonex® y los NTC, tanto en ausencia como en presencia de  $\text{O}_2$ , lo que indica que la carga eléctrica (Q) del  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  es menor con respecto al Ebonex® y los NTC. Adicionalmente, es posible decir que el  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  presenta un alto grado de estabilidad, ya que al comparar las curvas de polarización sin y con  $\text{O}_2$ , Figura 3a y 3b, no se observan cambios muy radicales en la respuesta de densidad de corriente ( $j$ ) durante el periodo de estudio, no siendo así para el Ebonex® y los NTC. Por ejemplo, en la Figura 3b, los NTC presentan una respuesta en  $j$  irregular, atribuyéndose a diversos procesos de

oxidación sobre la superficie del carbón. En presencia de  $O_2$ , los NTC revelan una serie de fenómenos en un intervalo de  $0 \text{ h} \leq t \leq 3 \text{ h}$ ; después de 3 h,  $j$  aumenta de manera gradual hasta estabilizarse. De igual manera que los NTC, el Ebonex® sufre cambios asociados al potencial impuesto, ya que en ausencia de  $O_2$  se aprecia un proceso electroquímico a  $1 \text{ h} \leq t \leq 8 \text{ h}$  y en presencia de  $O_2$  no logra alcanzar un valor de  $j$  constante, lo que indica el  $O_2$  produce una continua corrosión o degradación del material.

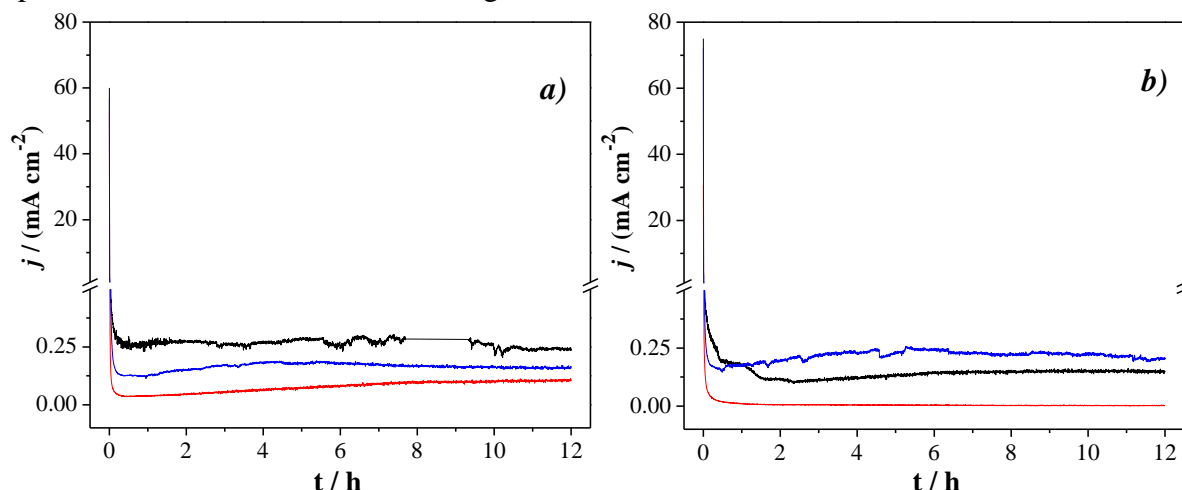


Figura 3. Curvas de polarización anódica para  $Ti_xO_y-Ta$  (—), Ebonex® (—) y NTC (—) a 1.8 V vs. ENH por 12 h en  $H_2SO_4$  0.5 M y atmósfera de: a) Nitrógeno y b) Oxígeno.

En la Figura 4 se presentan los voltamperogramas cíclicos (CVs) obtenidos para cada uno de los materiales antes y después de la polarización anódica a 1.8 V por  $t = 12 \text{ h}$  en  $H_2SO_4$  0.5 M en atmósfera de  $N_2$  u  $O_2$  que permitieron evaluar el comportamiento electroquímico de cada uno de los soportes.

La Figura 4c confirma que el  $Ti_xO_y-Ta$  posee una adecuada estabilidad para su uso como soporte en una URFC, principalmente en presencia de  $O_2$ , ya que solo se observa una ligera diferencia en  $j$  entre los CVs obtenidos antes y después de la polarización anódica, Figura 4c.ii. En este contexto, es posible decir que esa diferencia se debe a una pérdida discreta del material, no se observan cambios significativos asociados a alguna reacción electroquímica, como lo es para los NTC y el Ebonex®, Figura 4a y Figura 4b. En presencia de  $O_2$ , el Ebonex® reveló un comportamiento inesperado, ya que se registró una disminución de  $j$ , presumiendo una pérdida de material, así como, la aparición de un par redox ( $0.3 \text{ V} \leq E \leq$



0.8 V) que se asocia a la formación de especies oxidadas, posiblemente algún proceso asociado a la superficie del carbón vítreo que actúa como sustrato. En el caso de los NTC, es ampliamente reconocido que presentan problemas de corrosión a  $E \geq 0.8$  V, reflejándose en la producción de especies oxidadas como el ácido carboxílico o el par redox quinona/hidroquinona, el cual se identifica en el intervalo de potencial  $0.3 \text{ V} \leq E \leq 0.8 \text{ V}$ , Figura 4*a.i* y 4*a.ii*[8,14-15]. En investigaciones previas, se encontró que los NTC presentan una mayor estabilidad que el Carbón Vulcan XC -72 a las mismas condiciones experimentales aquí estudiadas, aun así, el empleo de NTC en URFC es limitado [30].

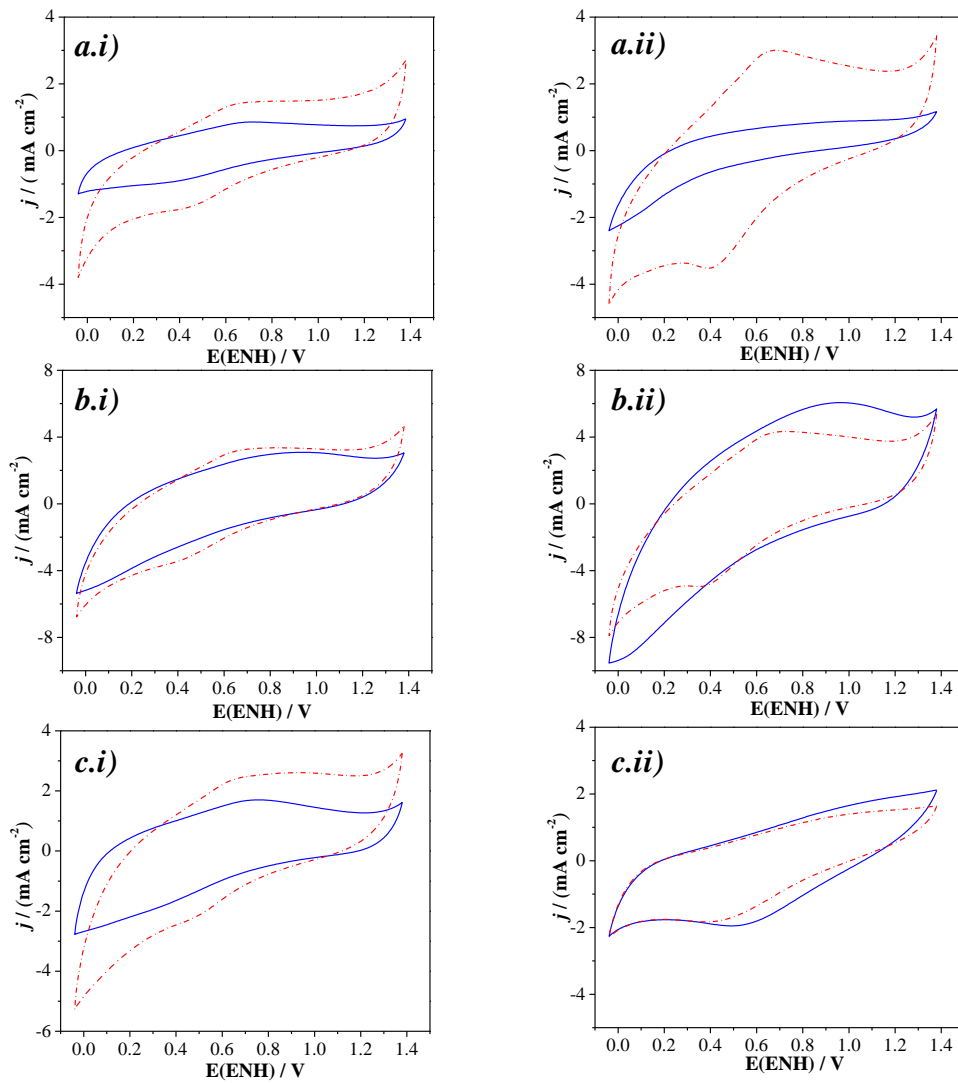
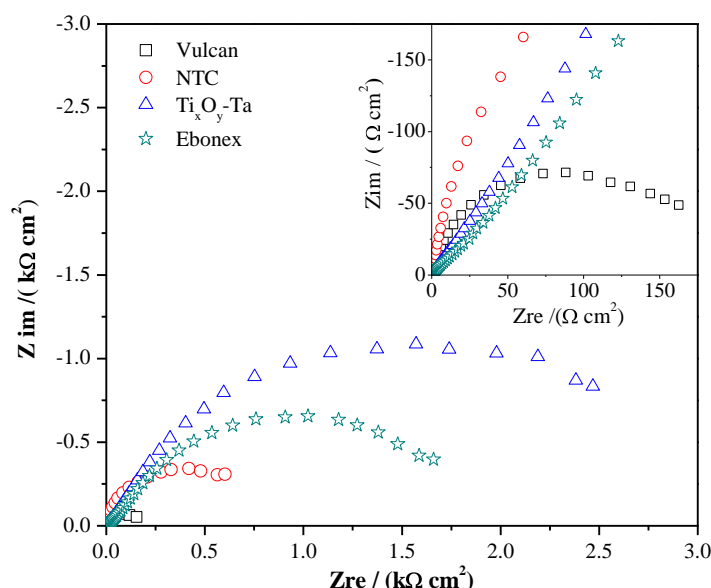


Figura 4. CVs antes (—) y después (---) de la polarización anódica a 1.8 V por 12 h en: *i*)  $\text{N}_2$  ó *ii*)  $\text{O}_2$  para: **a)** NTC; **b)** Ebonex® y **c)**  $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{-Ta}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; Atmósfera de  $\text{N}_2$ ;  $T = \text{ambiente}$ .

### 3.2.2. Estudio por EIS para $Ti_xO_y - Ta$ .

Las mediciones por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron con el fin de identificar algún proceso de oxidación sobre la superficie de  $Ti_xO_y - Ta$ , Vulcan, NTC y el Ebonex®; así como para evaluar, de forma indirecta, la conductividad eléctrica de los materiales. Para ello, los estudios de EIS se llevaron a cabo en modo potenciostático en una ventana de potencial de 0.5 V a 1.75 V con incrementos de 0.25 V en  $H_2SO_4$  0.5 M en atmosfera inerte.

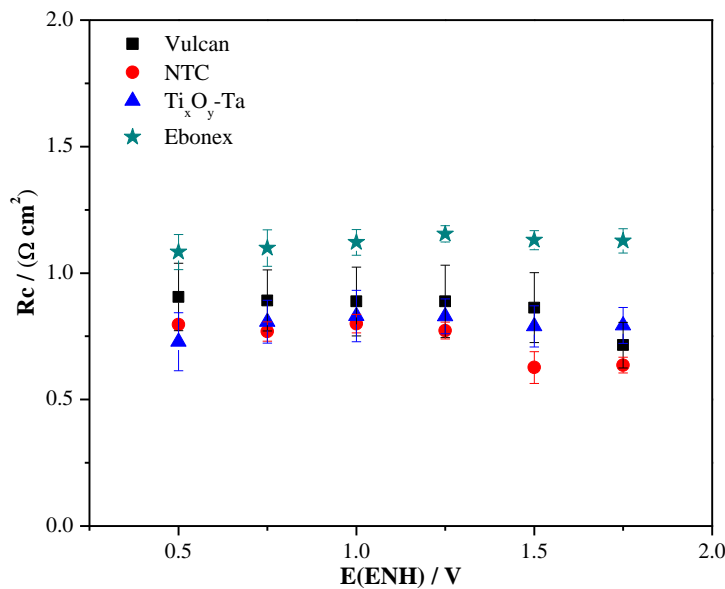


*Figura 5. Diagramas de Nyquist para  $Ti_xO_y - Ta$ , Vulcan, NTC y el Ebonex® a 1.75 V vs. ENH en 0.5 M  $H_2O_4$ . Intervalo de frecuencia: 100 kHz a 100 mHz. Atmosfera:  $N_2$ . Inserto: ampliación de la región a altas frecuencias del diagrama de Nyquist.*

En la Figura 5 se presenta el diagrama de Nyquist obtenido a 1.75 V para los diversos soportes. La Figura 5 exhibe la formación de un semicírculo achatado a un  $E = 1.75$  V lo que sugiere la ocurrencia de un proceso electroquímico sobre la superficie de cada uno de los soportes. En una primera aproximación, se estima que estos resultados se asocian a la formación de especies oxidadas, siendo más evidente para las superficies a base de Carbón y menos evidentes para el  $Ti_xO_y - Ta$ , lo que presume una mayor resistencia a la corrosión a altos potenciales anódicos. Los diagramas de Nyquist a  $E \leq 1.5$  V para el  $Ti_xO_y - Ta$  exhibe una línea casi recta lo que sugiere el predominio de un fenómeno por transferencia de masa, ya que no se observa el comportamiento asignado a un capacitor, esperado por la ausencia de un catalizador. No obstante, es necesario un estudio más detallado de estos

resultados para identificar claramente los procesos asociados a las superficies, principalmente en  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  - Ta.

A partir del ajuste de los diagramas de Nyquist por circuitos equivalentes se obtuvieron los valores de la resistencia de la solución, ( $R_s$ ), que para el caso de películas porosas se reconoce, principalmente, como una resistencia combinada ( $R_c$ ) entre la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y la resistencia de la película de soporte ( $R_p$ ), Figura 6[6]. Así, de la  $R_c$  fue posible estimar la conductividad eléctrica relativa del  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  - Ta, respecto a la de los otros materiales soportes.



*Figura 6. Gráfico de  $R_c$  obtenidos de los diagramas de Nyquist para diversos soportes a diferentes valores de  $E$ .*

En la Figura 6, el  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  - Ta registra un valor de  $R_c$  muy semejante a los del Vulcan y los NTC en el intervalo de  $E$  estudiado, indicando que la conductividad del material es relativamente buena e independiente del  $E$ . Por otro lado, la  $R_c$  para el Ebonex® es ligeramente más alta lo que demuestra una menor conductividad eléctrica, probablemente limitando la reacción electroquímica si se soporta algún material electroactivo.

#### 4. Conclusiones

De acuerdo al análisis por TPR y XRD se logró sintetizar un nuevo soporte a base de sub-óxidos de Titanio modificado con Ta,  $\text{Ti}_x\text{O}_y$  - Ta. Asimismo,

las técnicas de CA, CV y EIS revelaron que el  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  presenta una alta estabilidad electroquímica a 1.8 V en medio ácido y presencia de  $\text{O}_2$  en comparación con otros materiales a base de sub-óxidos de titanio, como el Ebonex®, y algunas estructuras de carbón, Vulcan y NTC. En cuanto a los estudios preliminares de conductividad eléctrica por EIS, el  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  presenta un valor de  $R_c$  comparable con los valores registrados para las estructuras de carbón, por lo que se asume que el  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$  posee buenas propiedades para la transferencia electrónica, no siendo así para el Ebonex® que reveló una  $R_c$  mayor. En general, es posible decir que el sub - óxido de titanio modificado con Ta,  $\text{Ti}_x\text{O}_y - \text{Ta}$ , posee prometedoras propiedades físicas y electroquímicas para su empleo como soporte en el diseño del electrodo de oxígeno de una URFC.

## 5. Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Fondo Mixto CONACyT-Gobierno del Estado de Zacatecas, Proyecto 81728 por el apoyo financiero para este trabajo. También se agradece el apoyo obtenido a través del Proyecto P/PIFI-2007-33-07 de la DES de Ingenierías de la U.A.Z

## 6. Referencias

- [1] J. Petterson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Source*, 157, 28 (2006).
- [2] D. Shapiro, J. Duffy, M. Kimble, M. Pien, *Solar Energy*, 79, 544(2005).
- [3] Y. Zhang, Ch. Wnag, N. Wan, Z. Mao, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 400 (2007).
- [4] W. Yao, J. Yang, J. Wang, Y. Nuli, *Electrochem. Comm.*, 9, 1029 (2007).
- [5] S. Yim, W. Lee, Y. Yoon, Y. Sohn, G. Park, T. Yang, Ch. Kim, *Electrochim. Acta*, 50 713 (2004).
- [6] I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres, J. C. Cruz, L. G. Arriaga-Hurtado, *Memorias del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Extenso 105, Puerto Vallarta, Jalisco, México (2009).

- [7] I.L. Escalante-García, S.M. Durón-Torres, J. C. Cruz, L.G. Arriaga-Hurtado, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, (2010), en prensa.
- [8] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Solid State Ionics* 180, 746 (2009).
- [9] M. Grattell and B. MacDougall in Handbook of Fuel Cells –Fundamentals, Technology and Applications, Edited by W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamn. Vol. 2: Electrocatalysis, p. 443 - 457, John Wiley & Sons, USA (2003).
- [10] E. Slavcheva, V. Nikolova, T. Petkova, E. Lefterova, I. Dragieva, T. Vitanov, E. Budevski, *Electrochim. Acta*, 50, 5444 (2005).
- [11] J. Kaiser, P.A. Simonov, V.I. Saikovskii, C. Hartnig, L. Jörissen and E.R. Savinova, *J Appl. Electrochem.*, 37, 1429 (2007).
- [12] G. R. Dieckmann and S. H. Langer, *Electrochim. Acta*, 44, 437 (1998) .
- [13] A.S. Fialkov, *Russian J. Electrochem. Soc.*, 36, 4 (2000).
- [14] J. P. Meyers, R. M. Darling, *J. Electrochem. Soc.*, 153, A1432 (2006).
- [15] R. L. McCreery, Carbon electrodes: structural effects on electron transfer kinetics in Electroanalytical Chemistry: A series for advances, Edited by A. Bard, Vol. 17, pp. 221, Marcel Dekker Inc., New York. (1991).
- [16] E. E. Farndon, D. Pletcher, A. Saraby – Reintjes, *Electrochim. Acta*, 42, 1269 (1997).
- [17] L. Ma, S. Siu, Y. Zhai, *J. Power Source*, 177, 470 (2008).
- [18] M. Koninck, P. Manseau, B. Marsan, *J. Electroanal. Chem.*, 611 65 (2007).
- [19] V. B. Baez, J. E. Graves, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.*, 340, 273 (1992).
- [20] Lj. M. Vracar, N. V. Krstajic, V. R. Radmilovic, M. M. Jaksic, *J. Electroanal. Chem.*, 587, 99 (2006).
- [21] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Sources*, 157, 28 (2006).
- [22] J. R. Smith, F. C. Walsh, R. L. Clarke, *J. Appl. Electrochem.* 28, 1021 (1998).
- [23] D. Bejan, J. D. Malcom, L. Morrison, N. J. Bunce, *Electrochim. Acta*, 54, 5548 (2009).
- [24] S. Siracusano, V. Baglioc, C. D’Urso, V. Antonucci, A. S. Aricò, *Electrochim. Acta*, 54, 6292 (2009).
- [25] R. J. Pollock, J. F. Houlihan, A. N. Bain, B. S. Coryea, *Mat. Res. Bull.*, 19, 17 (1984).
- [26] D. Morales-Acosta L.G. Arriaga L. Alvarez-Contreras S. Fraire Luna F.J. Rodríguez Varela, *Electrochem. Comm.*, 11,1414 (2009).

- [27] G. Córdoba, M. Viniegra, J. L. G. Fierro, J. Padilla, R. Arroyo; *J. Solid State Chem.*, 138, 1 (1998).
- [28] T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, *Electrochem. Comm.* 7, 183 (2005).
- [29] B. Babića, J. Gulicovski, Lj. Gajić-Krstajić, N. Elezović, V.R. Radmilović, N.V. Krstajić, Lj. M. Vračar, *J. Power Sources*, 193, 99 (2009).
- [30] M.P. Gurrola, I.L. Escalante García, S.M. Durón Torres, L.G. Arriaga Hurtado, *Memorias del XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Extenso CAE171, p.113, Zacatecas, Zacatecas, (2010).