

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Síntesis y Caracterización de SnO_2 dopado
con Sb para su Potencial Uso como Soporte en URFC.**

M. P. Gurrola¹, L.G. Arriaga-Hurtado¹, J. Ledesma-García², M. Guerra – Balcazar², R. Nava- Mendoza¹,
L. Álvarez – Contreras^{3,*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica, 76703 Querétaro, México

²División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro,
76010 Querétaro, México

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Laboratorio Nacional de Nanotecnología,
31109 Chihuahua, México

* Tel: 4423599628, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

En este trabajo se 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 se realizó por el método Sol - Gel mediante la modificación superficial con dodecilamina como surfactante, seguido de un proceso térmico. El polvo obtenido fue caracterizado fisicoquímicamente por difracción de rayos - X y un análisis termogravimétrico, así como también fueron obtenidos valores de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.

La estabilidad electroquímica y la capacidad anticorrosiva de los materiales fueron estudiadas por medio de curvas de polarización y cronoamperometría, respectivamente de los materiales, para su potencial uso como soportes para electrodos en CCRU. Los resultados revelaron que el soporte a base de SnO_2 -Sb y modificado superficialmente presenta buenas propiedades eléctricas, además estabilidad electroquímica a un potencial de 1.8 V vs ENH en presencia de O_2 , en comparación con otros materiales soportes a base de Carbón y un óxido de titanio sub – estequiométrico comercial, Ebonex®. Estos resultados indican que el nuevo soporte sería adecuado para el diseño de electrodos de oxígeno de una CCRU.

1. Introducción

Actualmente las celdas de combustible regenerativas unificadas (CCRU) proyectan una opción viable para la obtención de hidrógeno y generación de energía de forma limpia y sustentable, dado que este dispositivo permite en una misma unidad, la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas en un electrolizador de agua y su posterior utilización para la generación de energía limpia en una celda de combustible a partir de un ciclo cerrado. La optimización del electrodo de oxígeno en la CCRU es, hasta ahora, el problema más demandante debido a los altos potenciales de operación, principalmente, en modo electrolizador ($E > 1.6 \text{ V vs. ENH}$) [1,2]. Por un lado, se sabe que el Pt es lo suficientemente electroactivo para catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el modo CC, pero no para la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el modo electrolizador; 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 los materiales electroactivos. Por ello las investigaciones se enfocan, principalmente, en encontrar electrocatalizadores lo suficientemente activos para ambas reacción, pero los soportes pueden ser un punto clave para el diseño y desarrollo del electrodo de oxígeno en una CCRU.

En electrocatálisis, el uso de soportes es ampliamente reconocido debido a que proporciona una superficie física para la dispersión de partículas de catalizador y, al mismo tiempo, una alta conductividad electrónica [3, 4,5]. No obstante, existen pocos trabajos enfocados a la búsqueda de nuevos soportes alternativos al Carbón, y en específico, aquellos con posible uso en CCRU, ya que además deben de poseer una gran resistencia a la corrosión [5]. Dentro de las ventajas del Carbón como soporte es su la alta área superficial en combinación con la conductividad eléctrica, por ellos, 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 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.

Estudios recientes sobre SnO_2 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 [6-7], debido al aumento en la conductividad eléctrica cuando es dopado con Sb^{+5} [8, 9]. Además el ATO tiene características de una alta resistencia a la corrosión en medios ácidos. Los estudios indican que el ATO podría emplearse como soporte de electrocatalizadores para las reacciones del oxígeno en CCRU [10, 11] reportándose una mejora en la estabilidad del soporte respecto al Carbón Vulcan, no obstante, de acuerdo a su pobre área superficial ($47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y tamaño promedio de partícula de 30 - 40 nm en referencia al Carbón Vulcan ($240 - 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), surge la necesidad de modificar superficialmente al ATO, para tener como resultado un material mesoporoso y por ende un aumento en su área superficial.

2. Sección Experimental

2.1. Síntesis de nanopartículas de ATO.

La síntesis de ATO se realizó mediante una solución, utilizando ter – butóxido de estaño (IV), (Aldrich, $\geq 98\%$), etanol anhidro (Aldrich, $\geq 99,7\%$), HNO_3 (Aldrich), dodecilamina (Aldrich, $\geq 99\%$), etóxido de antimonio (III) y agua desionizada. Todos los reactivos químicos utilizados en este experimento fueron grado analítico.

El Sb^{+3} y Sn^{+4} precursores de iones fueron mezclados con etanol como disolvente orgánico. La relación molar de fue Sn: Sb (90:10) y el pH de la solución final fueron ($\text{pH} = 2,5$) con agitación magnética durante 30 min en una atmósfera inerte. Posteriormente, para la reacción de hidrólisis, la solución se añadió a una mezcla con ácido nítrico 0,1 M como catalizador y una cantidad adecuada de dodecilamina como tensioactivo, con un tiempo de gelificación (tg) de 4h y una temperatura de reacción de $T = 5^\circ \text{C}$. A continuación, los geles resultantes se mantuvieron a temperatura ambiente durante un día, se filtraron y se lavaron posteriormente con agua desionizada a 80°C . Luego el polvo resultante se tritura en un mortero de ágata y se somete a tratamiento térmico, a partir de $T = 110^\circ \text{C}$ durante 18 h a velocidad de calentamiento de $2^\circ \text{C min}^{-1}$, a continuación, a $T = 500^\circ \text{C}$ durante 12 h en velocidad de calentamiento de $1,5^\circ \text{C min}^{-1}$.

2.2. Caracterización fisicoquímica.

Los datos de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW – 1050 X' difractometer usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha = 1.5487 \text{ \AA}$. Los patrones de difracción fueron corridos en un rango de $2\theta = 10 - 100^\circ$ con un paso de 0.02° . 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 . Las medidas de conductividad eléctrica de los soportes fueron obtenidas a través de la técnica de las cuatro puntas con un sistema Agilent 4338B Milliohmeter imponiendo una corriente de 100 mA.

2.3. Caracterización electroquímica.

Los experimentos electroquímicos se efectuaron en una celda convencional de tres electrodos en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 . El electrodo de referencia utilizado fue de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M ($= 0.2223 \text{ V}$). Como contraelectrodo se manejó un alambre de Pt de gran área superficial y como electrodo de trabajo un electrodo de diamante dopado con boro (EDDB) con un área expuesta a la solución de 1 cm^2 . 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. Las tintas se prepararon a partir de 5 mg de muestra y

600 μL de etanol. Fueron colocada en un baño ultrasónico BRASON 1510 para lograr una dispersión homogénea, posteriormente, se tomó la tinta y fue depositada sobre una superficie expuesta de 1 cm^2 con un aerógrafo marca Paasche Airbrush.

Se realizaron las pruebas de estabilidad por cronoamperometría a $E = 1.8\text{ V}$ vs ENH por $t = 8\text{ h}$ a temperatura ambiente y en atmosfera de oxígeno. Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución saturada con O_2 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^{-1} , a temperatura ambiente y $60\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis termogravimétrico.

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

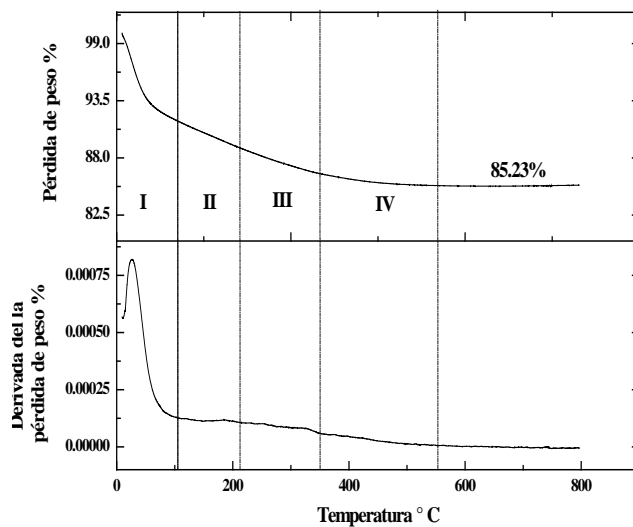


Figura 1. Curvas de TGA para las nanopartículas de ATO.

En la Figura 1, se muestra una principal descomposición térmica entre los $10\text{ }^\circ\text{C}$ y $110\text{ }^\circ\text{C}$ (I) asociada a la eliminación de agua físicamente adsorbida. La pérdida de agua quimisorbida dentro de la red, en un rango de temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ a $210\text{ }^\circ\text{C}$ para las condiciones ácidas (II). Posteriormente se observa un cambio de pendiente a temperaturas de $215\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, debido que en este proceso, se deshidroxila la muestra, removiendo el líquido de la estructura porosa interconectada para la formación del xerogel (III) [9]. Los cambios presentes a temperaturas de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$, se asocian con reacomodo de los átomos para formar una estructura

cristalina (IV). Existe una pérdida de peso de 85.23% ya que en 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.

3.2. Análisis por difracción de rayos – X.

En la Figura 2, revela picos intensos y representativos a valores de $2\theta = 26.62$, mostrando el plano preferencial (1 1 0), seguido por el plano (1 0 1) con valor de $2\theta = 33.89$ y finalmente el plano (2 1 1) a un valor de $2\theta = 38.00$ 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_2 y sustituidos por los iones Sb^{4+} , 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.

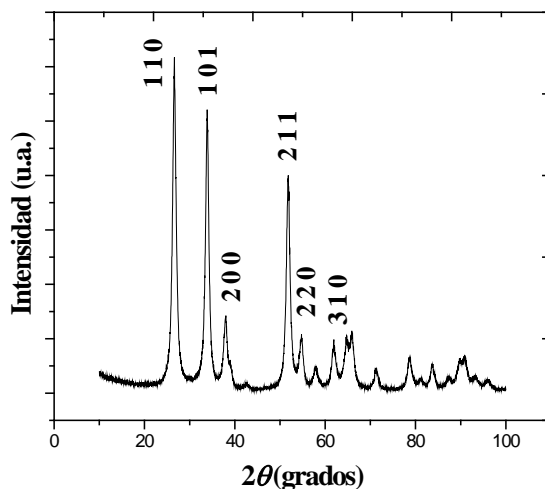


Figura 2. Patrones de XRD para las nanopartículas de ATO

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 2θ a valores de 19.82° , 30.42° , 37.18° y 48.82° 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, fórmula 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 Sn^{4+} en la red del SnO_2 . Por lo tanto para obtener nanopartículas de ATO completamente dopado, el tiempo debe extenderse a más de 0.5 h [12]. Mediante la ecuación de Debye – Scherrer se realizaron los cálculos del tamaño promedio de cristal, encontrándose en un rango de 6.2 nm.

3.3. Medidas de conductividad eléctrica

En la Tabla 1., 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 1. Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas.

<i>Material</i>	<i>Resistividad (Ωcm)</i>	<i>Conductividad Eléctrica (Scm^{-1})</i>
SnO_2	2.4×10^4	4.0×10^{-7}
ATO – Mod	8.46	0.115
Carbón Vulcan X -72	1	1
Ebonex® comercial	9.6	0.104

Al incorporar otro material conductor como el Sb a la estructura del SnO_2 con una relación molar de Sn 90: 10 Sb el valor de la conductividad aumenta considerablemente de 4.0×10^{-7} a 0.115 S cm^{-1} . El cambio en la resistividad eléctrica en los materiales se puede explicar considerando dos estados de oxidación del Sb, Sb^{5+} y Sb^{3+} . Cuando el SnO_2 es dopado con Sb, algunos iones Sn^{4+} en la red son remplazados por Sb^{5+} resultando en la generación de electrones de conducción [13, 14]. La posibilidad de que los iones de Sn^{4+} puedan ser reemplazados por un Sb^{3+} es también posible, pues cuando hay un exceso de Sb una parte de los iones de Sb^{5+} probablemente se reducen a Sb^{3+} , 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^{5+} pueden ser atrapados por los niveles aceptores.

Sin embargo, cuando el SnO_2 es dopado en pequeñas cantidades cada vacancia de oxígeno deja dos cargas positivas y cuando el SnO_2 es dopado con el Sb un donante ionizado se forma como Sb^{5+} y reemplaza al Sb^{4+} , generando un semiconductor tipo – n llevando a un centro de donación muy cerca de la banda de conducción [15]. 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.

3.4. Evaluación de la estabilidad electroquímica.

La estabilidad electroquímica de los diferentes materiales a base de SnO_2 , se evaluó por cronoamperometría (CA) simulando las condiciones de operación de una CCRU, principalmente, en el modo de electrólisis, $E > 1.5 \text{ V}$. 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.

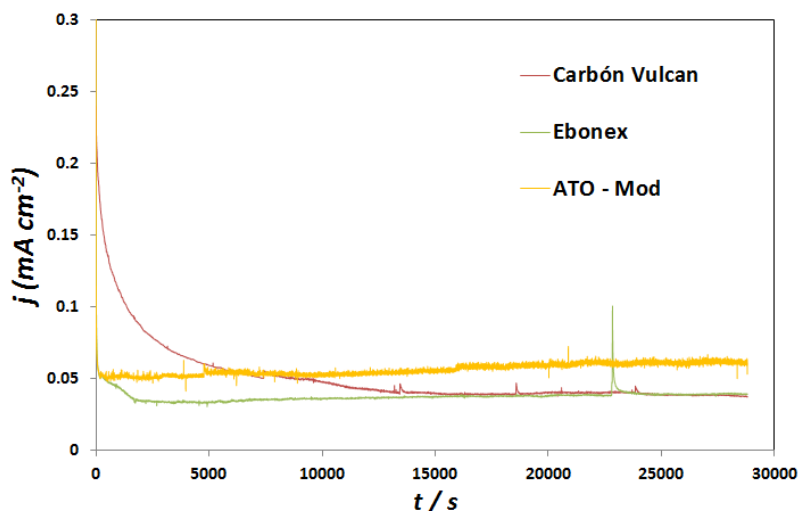


Figura 3. Curvas de polarización anódica para diferentes materiales.
 $E = 1.8 \text{ V/ENH}$ en H_2SO_4 0.5 M en presencia de O_2

En la Figura 3, se observa que la corriente registrada para el Ebonex es menor que la asociada al 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 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.

3.5. Obtención de las curvas de polarización.

En la Figura 4, se muestran las curvas potenciodinámicas del material sintetizado así como las de los materiales comerciales, Ebonex® y Carbón Vulcan a $T = \text{ambiente}$ y $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, con objeto de observar el efecto de dicha variable sobre estos estudios de polarización.

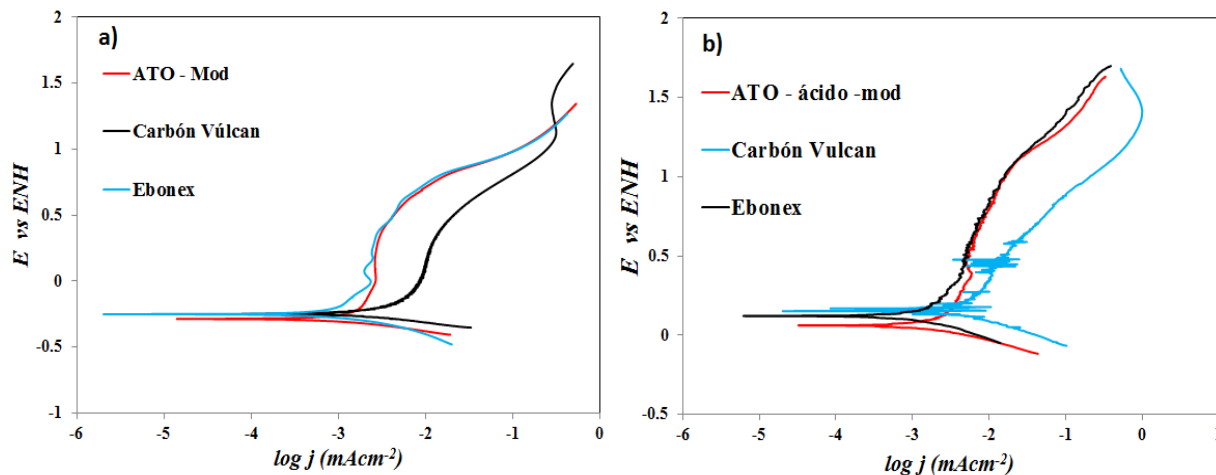


Figura 4. Curvas potenciodinámicas diferentes materiales, ATO – Mod, Carbón Vulcan y Ebonex®. a) $T = \text{ambiente}$ y b) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En H_2SO_4 0.5 M. $v = 50\text{ mV s}^{-1}$; Atm. O_2

En la Figura 4 a), se observa las curvas de polarización para los diferentes materiales a temperatura ambiente y $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las curvas potenciodinámicas para 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 [16, 17]. Para el caso de Carbón Vulcan, el rango pasivo es de menor magnitud, como se muestra en la Tabla 2., 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.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 2. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 4. a)

<i>Material</i>	<i>E_{corr} (V)</i>	<i>j_{corr} (mAcm⁻²)</i>	<i>E_{pp} (V)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>E_p - E_{pp} (V)</i>
<i>ATO - Mod</i>	-0.317	0.00182	-0.218	0.855	1.074
<i>Carbón</i>	-0.288	0.00674	-0.161	0.428	0.589
<i>Vulcan</i>					
<i>Ebonex</i>	-0.176	0.0013	-0.212	0.803	1.015

Para el caso de la Figura 4 b), en donde se aumenta la temperatura a 60 °C, se observa un comportamiento similar para los materiales diferentes al carbón, sin embargo, existe la disminución del rango pasivo, desplazando el Epp en sentido anódico y el Ep en sentido catódico, relacionado tal comportamiento al cambio de temperatura, haciendo los materiales menos estables [17]. En la Tabla 3., se muestran los datos correspondientes a las curvas de polarización de la Figura 4.b)

Tabla 3.2. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 4. b)

<i>Material</i>	<i>E_{corr} (V)</i>	<i>j_{corr} (mAcm⁻²)</i>	<i>E_{pp} (V)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>E_p - E_{pp} (V)</i>
<i>ATO - Mod</i>	0.063	0.0026	0.121	1.144	1.203
<i>Carbón</i>					
<i>Vulcan</i>	0.175	0.00464	0.228	--	--
<i>Ebonex</i>	0.114	0.00200	0.237	1.085	0.848

4. Conclusiones

Según los datos obtenidos de conductividad eléctrica para todos los materiales, se registró un aumento al incorporar en la red del SnO₂ el Sb como material dopante, con valores similares a los reportados en la literatura, así mismo en los patrones de difracción de rayos – X se revelaron los picos principales de la estructura del SnO₂ perteneciente a la fase rutilo. Mediante pruebas de estabilidad electroquímica, se observó que el soporte con mayor estabilidad es el ATO – Mod, seguido por el ATO. 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.

5. Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero, así como a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Universidad Autónoma de Zacatecas por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] B. L.García, R.Fuentes, J. W.Weidner, J.Electrochem. Soc., **10**, B108 (2007).
- [2] J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc., **153**, A1432, (2006).
- [3] J. Kaiser, P.A. Simonov, V.I. Saikovskii, C. Hartnig, L. Jörisen and E.R. Savinova, J Appl Electrochem, **37**, 1429 (2007).
- [4] A.S. Fialkov, Russian J. Electrochem., **36**, 4 (2000).
- [5] G. Chen, S. R. Bare and T. E. Mallouk, J. Electrochem. Soc, 149, A1092, (2002).
- [6] A. T. Marshall, R. G. Haverkamp, Electrochim. Acta, 55 (2010) 1978–1984
- [7] M. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, R. Boukherrou, S. Szunerits, *Electrochem. Comm.* 10 (2008) 1041.
- [8] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugère, T. Buffeteau, G.Campet, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5240.
- [9] E. Antolini, E.R. Gonzales, Solid State Ionics, 180, (2009), 746 – 763.
- [10] J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1432.
- [11] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, J. App. Electrochem., 28 (1998) 607.
- [12] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, G. Yi, Particuology, 371, 1243, (2012).
- [13] M. A .Maki-Jaskari, T. T. Rantala, Possible structures of non stoichiometric tin oxide: the composition Sn_2O_3 , Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 12, 33–41, (2004).
- [14] J .Oviedo, M. J. Gillan, Energetics and structure of stoichiometric SnO_2 surfaces studied by first principles calculations, Surf.Sci.463, 93–101, (2000).
- [15] J. Montero, J. Herrero, C. Guillén, Sol. Energy Mater. Sol. Cell., 94, 612 – 616, (2010)
- [16] Nestor Perez, “Electrochemistry and corrosion science”, Kluwer Academic Publishers, Boston 2004.
- [17] W. Stephen Tait, “An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists “, Pais ODocs Publications. USA, (1994).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**