



---

**Universidad Autónoma de Zacatecas**  
**“Francisco García Salinas”**  
Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica  
Unidad Académica de Ciencias Químicas

---

“Síntesis y caracterización de óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O para su aplicación como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM”

Tesis  
Requisito para obtener el grado de:  
Maestra en Ciencias de la Ingeniería

Orientación:  
Energías renovables y ciencias ambientales

Presenta:  
I. Q. Nicté Julieta Pérez Viramontes

Asesor:  
Dr. Sergio Miguel Durón Torres  
Coasesor:  
Dr. Carlos Guzmán Martínez

*Zacatecas Zac.*  
*diciembre 2015*

---



*A mis padres Margarita y Sergio, por forjar mi carácter.*

*A mis hermanos Soemy, Cuauhtémoc y Abraham, por hacerme quien soy.*

*A Alán y a Lilián, por ser parte de mi final feliz.*



## Resumen

Se prepararon óxidos mixtos con fórmula general Ir-Sn-Sb-O por el método de descomposición térmica, empleando como precursores compuestos clorados  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SbCl}_3$  en etanol. Dichos materiales funcionan como electrocatalizador y soporte para su uso como ánodo en electrolizadores de agua de electrolito polimérico sólido. En dicha síntesis se probaron cuatro porcentajes atómicos teóricos de Ir en la síntesis (10, 20, 30, 40 at. % de Ir). El material obtenido es denotado como Ir-Sn-Sb-O (x), donde x se refiere al porcentaje atómico teórico en el óxido. En esta tesis se describe el estudio de la electroactividad de los óxidos mixtos sintetizados en la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido, así como su comparación con  $\text{IrO}_2$  soportado en carbón vulcan y en óxido de estaño dopado con antimonio. La actividad electrocatalítica de estos materiales fue evaluados mediante pruebas electroquímicas en media celda, empleando como electrolito soporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado con  $\text{N}_2$ , mediante voltamperometría cíclica, con la cual fue posible observar la forma típica de los voltamperogramas cíclicos de materiales que contienen  $\text{IrO}_2$ . Mediante voltamperometría de barrido lineal, fue evaluado el potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno ( $E_{\text{OER}}$ ), estimado en 1.4 V para el óxido Ir-Sn-Sb-O (40). Además después de la adecuada corrección por caída óhmica fue posible obtener las curvas de Tafel de las cuales se calcularon algunos de los parámetros cinéticos de la reacción de evolución de oxígeno, sobre electrodos construidos con los óxidos estudiados. Así se obtuvieron los valores de la pendiente de Tafel y la corriente de intercambio. Mediante espectroscopia de impedancia electroquímica fue posible obtener la resistencia a la transferencia de carga respecto a la reacción de evolución de oxígeno y la capacitancia de la doble capa de los electrodos construidos. La estabilidad de los óxidos mixtos fueron evaluados mediante coronoamperometría a 1.55 V durante un periodo de 8 h. La morfología y el tamaño de partícula fueron evaluados mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión, además se realizó análisis de composición mediante análisis de energía dispersiva de rayos X a partir de un detector acoplado al SEM. Las fases presentes en el material fueron evaluadas mediante difracción de rayos X. Con el motivo de evaluar el desempeño del óxido mixto Ir-Sn-Sb-O (40) como ánodo en electrolizador de agua de membrana de intercambio protónico, se realizaron pruebas preliminares en monocelda, empleando titanio sinterizado como difusor de gases, Nafion<sup>®</sup> 212 como electrolito sólido y Pt como cátodo, los resultados fueron comparados con los obtenidos de una celda con un ensamble electrolito-catalizador que utilizaba  $\text{IrO}_2$  comercial en el ánodo. Las curvas de polarización muestran que el material Ir-Sn-Sb-O (40) tiene un desempeño cercano al del  $\text{IrO}_2$  comercial. De acuerdo a los resultados obtenidos, los materiales Ir-Sn-Sb-O muestran un mejor desempeño que el  $\text{IrO}_2$  soportado sobre el óxido de estaño dopado con antimonio y un desempeño similar al obtenido para el  $\text{IrO}_2$  soportado en carbón vulcan, por ello, los óxidos mixtos son materiales prometedores para su uso en electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico.

## Agradecimientos

A la Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas” por brindarme las herramientas para continuar con mi estudio profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo financiero otorgado mediante el Programa Nacional de Posgrados de Calidad del periodo de agosto 2013 a julio de 2015. De igual manera se agradece el apoyo a este organismo por los proyectos de Ciencia Básica 167012 y Red Temática del Hidrógeno 252003 por los recursos económicos proporcionados para la elaboración de esta tesis.

A la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez por su apoyo en la realización de la caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) Chihuahua.

Al M. Carlos Ornelas por su ayuda en la caracterización de las muestras mediante SEM/EDAX en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología, CIMAV.

Al Dr. José Roberto Flores Hernández por su apoyo en la caracterización del óxido mixto Ir-Sn-Sb-O (40) en un electrolizador de agua tipo PEM en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE).

A mi asesor, Dr. Sergio Miguel Durón Torres por admitirme dentro de su grupo de investigación y permitirme trabajar en este proyecto, así como por sus enseñanzas y sobre todo por su paciencia.

A mi coasesor Dr. En E. Carlos Guzmán, por su apoyo en la elaboración de este proyecto.

Se hace agradecimiento a la Ph.D. Ismailia Leilani Escalante, al Dr. Benito Serrano Rosales, al Dr. En C. Víctor Manuel García Saldívar por formar parte del grupo de revisores de la presente tesis.

A todos mis compañeros de Laboratorio, por su ayuda en las adversidades con este proyecto.

# Índice de contenido

Resumen.....	i
Agradecimientos .....	ii
Índice de contenido.....	iii
Índice de figuras .....	v
I. Introducción.....	vii
II. Justificación .....	xi
III. Hipótesis.....	xii
IV. Objetivos .....	xii
a. Objetivo general:.....	xii
b. Objetivos particulares.....	xii
1 Producción de Hidrógeno .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Clasificación de los métodos de producción de hidrógeno .....	1
1.2.1 Termoquímicos .....	3
1.2.2 Biológico.....	4
1.2.3 Electroquímicos .....	7
2. Electrólisis del agua .....	11
2.1. Introducción .....	11
2.2. Electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico. ....	11
2.3. Cinética electroquímica de la electrólisis.....	15
2.4. Reacción de Evolución de Oxígeno .....	18
2.5. Óxidos mixtos para la catálisis de la OER.....	21
3. Caracterización de electrocatalizadores y soportes .....	25
3.1. Introducción .....	25
3.2. Caracterización electroquímica .....	25
3.2.1 Voltamperometría.....	26
3.2.2 Cronoamperometría .....	30
3.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	31
3.3. Caracterización fisicoquímica .....	33
3.3.1 MicroscopiaElectrónica de Barrido .....	34
3.3.2 MicroscopiaElectrónica de Transmisión .....	36

3.3.3	Difracción de Rayos X.....	38
4.	Metodología experimental.....	41
4.1	Introducción.....	41
4.2	Síntesis de los materiales Ir-Sn-Sb-O.....	41
4.3	Caracterización fisicoquímica .....	42
4.4	Caracterización electroquímica.....	43
4.5	Caracterización en monocelda .....	45
5.	Resultados de la caracterización de los materiales Ir-Sn-Sb-O.....	47
5.1	Caracterización fisicoquímica .....	47
5.1.1	Difracción de rayos-X.....	47
5.1.2	Microscopia electrónica de barrido.....	49
5.1.3	Microscopia electrónica de transmisión.....	49
5.1.4	Análisis de energía de dispersión de rayos-X.....	51
5.1.5	Conductividad .....	52
5.2	Caracterización electroquímica.....	55
5.2.1	Voltamperometría cíclica .....	55
5.2.2	Voltamperometría lineal.....	59
5.2.3	Espectroscopia de impedancia electroquímica .....	63
5.2.4	Cronoamperometría.....	71
5.3	Caracterización del óxido mixto en monocelda.....	72
6.	Conclusiones .....	75
7.	Referencias .....	78
	Anexo A.....	a
	Anexo B.....	b
	Anexo C .....	c

## Índice de figuras

<b>Figura 2.1.</b> Esquema representativo del funcionamiento de un electrolizador PEM, modificado de [21].	12
<b>Figura 2.2</b> Esquema de los componentes de un electrolizador de agua tipo PEM, tomado de [19].	15
<b>Figura 3.1</b> Esquema de potencial en función del tiempo, muestra la señal de excitación triangular para las voltamperometrías cíclicas.	27
<b>Figura 3.2</b> Esquema que representa un voltamperograma cíclico, así como los parámetros importantes a considerar en este tipo de pruebas.	28
<b>Figura 3.3</b> a) Imposición de rampa de potencial iniciando en $E_i$ , b) Curva resultante i-E. [24]	30
<b>Figura 3.4</b> a) Esquema del pulso de potencial aplicado a la interfase de la solución desde $E_1$ a $E_2$ por un tiempo $t$ , b) respuesta obtenida en cambio de corriente con respecto al tiempo[24].	31
<b>Figura 3.5</b> Ejemplo de gráficos de impedancia en el plano complejo para una celda de combustible.	32
<b>Figura 3.6</b> Circuito de Randles.	33
<b>Figura 3.7</b> Interacción del haz de electrones con las especies cristalinas.	34
<b>Figura 3.8</b> Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	35
<b>Figura 3.9</b> Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.	37
<b>Figura 3.10</b> Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X.	38
<b>Figura 3.11</b> Difracción de rayos X provocados por los planos de un cristal.	39
<b>Figura 5.1</b> Patrones de difracción de rayos-X para los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), las líneas verticales representan las fases presentes en el óxido mixto, SnO <sub>2</sub> (línea segmentada), IrO <sub>2</sub> (línea sólida) e Ir (línea punteada).	48
<b>Figura 5.2</b> Imágenes de SEM para los materiales a) Ir-Sn-Sb-O (10) y b) Ir-Sn-Sb-O (40).	49
<b>Figura 5.3</b> Imágenes de TEM para los materiales a) Ir-Sn-Sb-O (10) y b) Ir-Sn-Sb-O (40).	50
<b>Figura 5.4</b> Análisis de distribución de tamaño de partícula de los óxidos mixtos obtenidos a partir de las imágenes de TEM (a) Figura 5.3 (a) y (b) Figura 5.3 (b).	50
<b>Figura 5.5</b> Áreas seleccionadas para análisis EDAX para (a) Ir-Sn-Sb-O (10) y (b) Ir-Sn-Sb-O (40).	51
<b>Figura 5.6</b> Conductividad del óxido mixto en función del porcentaje atómico de Ir teórico.	54

<b>Figura 5.7</b> Conductividad de los materiales sintetizados mediante descomposición térmica en función de la presión aplicada en la celda, (o) Ir-Sn-Sb-O (10), ( $\Delta$ ) Ir-Sn-Sb-O (20), ( $\blacksquare$ ) Ir-Sn-Sb-O (30), ( $\diamond$ ) Ir-Sn-Sb-O (40), ( $\times$ ) Ir-O y (+) Sn-Sb-O.....	55
<b>Figura 5.8</b> Voltamperometrías cíclicas comparativas entre óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica. Ir-O (---), Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O (20) (— — —), Ir-Sn-Sb-O(30) (.....), Ir-Sn-Sb-O(40) (- · ·) .....	57
<b>Figura 5.9</b> Voltamperometrías cíclicas comparativas entre óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica y óxido de iridio soportado. Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O(40) (- · ·), IrO <sub>2</sub> /CV (- - -) e IrO <sub>2</sub> /ATO (- · · -).....	57
<b>Figura 5.10</b> Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido I) 10 mVs <sup>-1</sup> (—), 20 mVs <sup>-1</sup> (···), 30 mVs <sup>-1</sup> (---), 40 mVs <sup>-1</sup> (- - -)(e) 50 mVs <sup>-1</sup> (- - -) para el material Ir-Sn-Sb-O (10). II) Dependencia de la densidad de corriente a 0.4 V en función de la velocidad de barrido. ....	58
<b>Figura 5.11</b> Voltamperometría de barrido lineal de los catalizadores sintetizados, así como del óxido de iridio soportado. Ir-O (---), Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O(20) (— — —), Ir-Sn-Sb-O(30) (.....), Ir-Sn-Sb-O(40) (- · ·) IrO <sub>2</sub> /CV (- - -) e IrO <sub>2</sub> /ATO (- · ·).....	60
<b>Figura 5.12</b> Pendiente de Tafel para la OER para de los catalizadores sintetizados, así como del óxido de iridio soportado. Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O (20) (— —), Ir-Sn-Sb-O(30) (···) Ir-Sn-Sb-O(40) (- · ·), Ir-O (— —) y IrO <sub>2</sub> /CV (----), IrO <sub>2</sub> /ATO (- · ·).....	62
<b>Figura 5.13</b> Diagrama de Nyquist de Ir-Sn-Sb-O (10) ( $\Delta$ ), Ir-Sn-Sb-O (40) ( $\times$ ), IrO <sub>2</sub> /CV ( $\square$ ) e IrO <sub>2</sub> /ATO (o) a un potencial de 1.49 V en una solución 0.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> saturada con N <sub>2</sub> . ....	64
<b>Figura 5.14</b> Circuito equivalente empleando para el ajuste de los datos de impedancia. ....	65
<b>Figura 5.15</b> Espectros de impedancia para el material Ir-O a diferentes potenciales. Eoc ( $\square$ ), 1.4 V (o), 1.45 V ( $\Delta$ ), 1.47 V ( $\diamond$ ), 1.49 V (+), 1.51 V ( $\times$ ). ....	67
<b>Figura 5.16</b> Espectros de impedancia para el material Ir-Sn-Sb-O (40) a diferentes potenciales. Eoc ( $\square$ ), 1.4 V (o), 1.45 V ( $\Delta$ ), 1.47 V ( $\diamond$ ), 1.49 V (+), 1.51 V ( $\times$ ).....	68
<b>Figura 5.17</b> Resistencia a la transferencia de carga en función del porcentaje atómico de Ir teórico presente en el óxido.....	70
<b>Figura 5.18</b> Cronoamperometría para los óxidos mixtos sintetizados a 1.55 V.....	72
<b>Figura 5.19</b> Curvas de polarización para los ensambles EME1 ( $\square$ ), EME2 ( $\times$ ) Y EME3 (o) a 25 °C. ....	73
<b>Figura 5.20</b> Curvas de polarización para los ensambles EME1 ( $\square$ ), EME2 ( $\times$ ) Y EME3 (o) a 25 °C .....	74

---

# *Introducción*

---

## I. Introducción

El incremento de la población, el efecto de la globalización y el avance tecnológico entre otros factores, han traído como consecuencia el aumento en la demanda de energía a nivel mundial. La energía eléctrica actualmente se obtiene por diferentes fuentes, como son la energía eólica, la energía solar, la energía hidráulica, y principalmente por medio de los combustibles fósiles. No obstante, los combustibles fósiles producen contaminantes en su proceso de combustión, los cuales contribuyen al efecto invernadero cuya consecuencia es el aumento en la temperatura del planeta tierra. Por otra parte, las fuentes de energía denominadas *limpias*, son adecuadas para reducir el impacto ambiental causado por los combustibles fósiles. Sin embargo, estas fuentes son intermitentes, por lo que es necesario acoplarlas a sistemas de almacenamiento de energía mediante dispositivos como las baterías. Otro recurso empleado es el almacenamiento como energía química, por medio de la producción de moléculas, que al reaccionar liberan la energía contenida en sus enlaces, tal es el caso del hidrógeno el cual puede ser usado en celdas de combustible donde al reaccionar con el oxígeno produce agua liberando una gran cantidad de energía.

Existen diferentes procesos para la producción del  $H_2$ , como es el reformado de hidrocarburos, fotocátalisis, biodigestores, la termólisis del agua, la electrólisis del agua entre otros. Dentro de estos procesos, la electrólisis del agua tiene un lugar preponderante debido a que en la producción del  $H_2$ , el otro producto de la reacción de descomposición es el  $O_2$ . A diferencia de los otros procesos donde se obtienen como productos secundarios contaminantes como el CO,  $CO_2$  y algunos compuestos azufrados.

La electrólisis del agua es un proceso en el cual se separa la molécula de agua en moléculas de hidrógeno y de oxígeno mediante el empleo de energía eléctrica. En dicho proceso, una fuente de energía eléctrica (la cual idealmente es una fuente alterna) se encuentra conectada a un par de electrodos en contacto con el agua a reaccionar. Al llevarse a cabo la reacción, la evolución de hidrógeno se da en el cátodo, mientras que la evolución de oxígeno se realiza en el lado del ánodo. La electrólisis del agua requiere

un exceso de energía en forma de sobrepotencial para poder superar las barreras de activación. Sin el exceso de energía en la electrólisis el agua, el hidrógeno y el oxígeno se producen de forma lenta.

Suponiendo que la eficiencia del sistema sea la ideal, se formarán dos moléculas de hidrógeno por cada molécula de oxígeno y ambos son proporcionales a la carga eléctrica total. No obstante existen reacciones competitivas, lo cual modifica la eficiencia ideal del sistema. Dicha eficiencia puede ser aumentada añadiendo especies conductoras al agua, es decir emplear un electrolito, y mediante el uso de electrocatalizadores, los cuales aceleran las reacciones, o bien, direccionan a una reacción en específica, evitando así la formación de especies secundarias.

La reacción limitante en el proceso de la electrólisis es la *Reacción de Evolución de Oxígeno* (OER), esta limitación se ve reflejada que el ánodo representa la mayor fuente de sobrepotencial, por ello se ha hecho necesario el empleo de diferentes tipos de catalizadores. Se ha encontrado que los óxidos de metales preciosos con estructura tipo rutilo, como el óxido de iridio y el óxido de rutenio son los que presentan mayor actividad electrocatalítica para dicha reacción [1-4].

No obstante, los materiales empleados como catalizadores para esta reacción son de baja abundancia en la corteza terrestre, elevando el precio de dichos materiales. Por ese motivo, se investigan nuevos soportes sobre los cuales dispersar el material activo para reducir el contenido del mismo, tratando de obtener resultados similares a los que se obtendría si se empleara el material puro.

Los materiales empleados como soportes para catalizadores deben poseer varias características importantes: i) una superficie altamente desarrollada para proporcionar una mejor dispersión de las nanopartículas catalíticas, ii) alta conductividad eléctrica para permitir una alta eficiencia para el transporte de electrones a los iones involucrados en las reacciones electroquímicas, iii) estabilidad mecánica y química, iv) buena interacción metal soporte para lograr mejorar la actividad catalítica intrínseca de la fase catalítica[5-7].

El óxido de estaño dopado con antimonio (ATO, por sus siglas en inglés *Antimonium Tin Oxide*) ha sido utilizado en múltiples aplicaciones, como es el caso de las celdas de combustible, baterías, sensores de gas, celdas solares, además, recientemente se ha estado investigando su empleo como soporte para catalizadores en electrolizadores de agua para la OER debido a su resistencia a la corrosión en medios ácidos.

Mezclas de  $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$  han sido ampliamente investigadas para la reacción de evolución de oxígeno en ambiente ácido. Este tipo de mezclas se han obtenido por medio de descomposición térmica de las correspondientes sales metálicas sobre placas de titanio, De Pauli et al. han reportado un aumento significativo del área superficial notable del óxido de iridio acompañado con un aumento en la carga superficial del óxido mixto en comparación con los óxidos puros, reduciendo la carga de los metales nobles.

Esta tesis está dividida en varios Capítulos. En el Capítulo 1 se describen los diferentes métodos para la producción de hidrógeno. Los procesos termoquímicos, biológicos y por último electroquímicos. Se da una breve reseña de lo que se realiza en cada uno de ellos, así como las reacciones generales para cada método. Se hace énfasis en la producción electroquímica de hidrógeno.

En el Capítulo 2 se describe el esquema general de un electrolizador de agua de membrana de intercambio protónico, de las ecuaciones termodinámicas que rigen el sistema. Se explica la reacción limitante en este tipo de dispositivos, se muestra una breve reseña de la electrocatálisis empleada para acelerar dicha reacción. Aquí se introduce el término óxidos mixtos como materiales catalizador/soporte para la catálisis de la reacción de evolución de oxígeno.

En el Capítulo 3 se da una breve explicación de las técnicas electroquímicas y fisicoquímicas que se emplearon para realizar la caracterización de los materiales catalizador/soporte, así como se señaló qué parámetros podían ser obtenidos con cada técnica.

En el Capítulo 4 se describe la metodología empleada para la síntesis de los materiales Ir-Sn-Sb-O sintetizados por descomposición térmica. También las condiciones a las que se realizaron las caracterizaciones tanto electroquímicas como fisicoquímicas.

El Capítulo 5 es la sección de resultados, donde se describe la caracterización de los materiales a partir de las técnicas fisicoquímicas, donde se obtuvo el tamaño de partícula, composición atómica y morfología. En las técnicas electroquímicas se muestran los voltamperogramas cíclicos para los óxidos mixtos, el potencial de inicio de la reacción para los diferentes materiales, parámetros cinéticos como la pendiente de Tafel y la corriente de intercambio. Se analizan los espectros de impedancia electroquímica para la obtención de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa. También se muestran las pruebas de estabilidad por un periodo de 8 horas. Por último en este Capítulo se muestra el desempeño del material Ir-Sn-Sb-O (40) en un electrolizador.

En el Capítulo 6 se muestran las conclusiones del proyecto, los resultados relevantes, qué objetivos se cumplieron y perspectivas a futuro.

## II. Justificación

La evolución de oxígeno en un ambiente ácido representa la principal dificultad en los electrolizadores de agua. A las condiciones electroquímicas generalmente empleadas, sólo los catalizadores basados en óxidos de metales preciosos son relativamente estables. Entre ellos, el óxido de iridio, es en principio uno de los más resistentes. No obstante, la aplicación de  $\text{IrO}_2$  puro está restringida por su elevado costo, la abundancia de dicho metal y el limitado tiempo de vida del electrodo. Por lo anterior, los materiales compuestos en los que el óxido metálico se dispersa en una matriz menos activa, pero más estable, están siendo estudiados para ofrecer menor costo, que al mismo tiempo pueden ofrecer una buena actividad electrocatalítica, estabilidad en los potenciales anódicos, así como conductividad eléctrica. Por lo anterior, la importancia de los materiales empleados como soportes para catalizadores han tenido un enorme interés para su empleo en procesos electrocatalíticos para la generación de hidrógeno de forma limpia y eficiente. El óxido de estaño dopado con antimonio es un soporte electrocatalítico prometedor en los electrolizadores ácidos, no obstante, aún existe un amplio campo de estudio sobre la síntesis y mejora de las propiedades de este tipo de materiales, así como las formas de dispersión del catalizador sobre el soporte para poder obtener un mayor rendimiento en las reacciones de interés.

Las actuales tendencias apuntan a la síntesis conjunta del catalizador/ soporte, es decir, a la obtención de óxidos mixtos, ya sean binarios o ternarios, con la finalidad de lograr desde el proceso de síntesis una mejor distribución de los sitios activos sobre la estructura del soporte, manteniendo una adecuada conductividad eléctrica de estos materiales. La obtención de materiales del tipo Ir-Sn-Sb-O en forma de polvo para su empleo como ánodo para la reacción de evolución de oxígeno fue el objeto principal del proyecto de tesis. Esto puede traducirse en un ahorro de costos en la síntesis por separado del catalizador y el soporte, aumento de la actividad catalítica y estabilidad del óxido de iridio en comparación al obtenido con las mezclas mecánicas catalizador/soporte.

### III. Hipótesis

El óxido mixto basado en óxidos de Ir y Sn dopado con Sb obtenido por medio de síntesis en un sólo paso, exhibe una buena dispersión de la fase catalítica sobre el soporte, estabilidad a las condiciones químicas y electroquímicas como para ser empleado como ánodo en un electrolizador de agua tipo PEM, conductividad similar o superior a la medida para el carbón vulcan. Los óxidos mixtos tienen un mejor desempeño que los materiales obtenidos a partir de la mezcla mecánica de catalizador/soporte, este desempeño se ve reflejado en un aumento en la densidad de corriente, el doble para el IrO<sub>2</sub> soportado en carbón vulcan y hasta 10 veces para el óxido de iridio soportado en óxido de estaño dopado con antimonio.

### IV. Objetivos

#### a. Objetivo general:

Sintetizar óxidos mixtos basados en óxidos de iridio y óxidos estaño dopados con antimonio. Para dicha síntesis se emplearán diferentes porcentajes atómicos de Ir en el óxido (10 at. %, 20 at. %, 30 at. % y 40 at. %), correspondiente a 85.5 at. %, 76 at. %, 66.5 at. % y 57 at. % de estaño y 4.5 at. %, 4 at. %, 3.5 at. % y 3 at. % de antimonio respectivamente. Dichos óxidos serán analizados para su uso como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM.

#### b. Objetivos particulares

- Proponer una vía de síntesis para la obtención de materiales del tipo Ir-Sn-Sb-O.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos obtenidos. Realizando análisis de los óxidos mediante técnicas como difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microscopia electrónica de transmisión, las cuales permitirán observar la morfología y fases de los óxidos mixtos. Análisis de energía dispersiva de rayos X con la finalidad de obtener los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra. Por último realizar medición de conductividad por la técnica de cuatro puntas.

- Efectuar la caracterización electroquímica en media celda de los óxidos mixtos sintetizados y compararlos con mezclas mecánicas de óxido de iridio con diferentes soportes en medio ácido, con la finalidad de evaluar el desempeño para la reacción de evolución de oxígeno, empleando para ello un potenciostato. Por medio de este equipo se realizó la evaluación de los materiales por medio de técnicas como voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, con lo cual se pretende observar los voltamperogramas cíclicos típicos para el óxido de iridio, así como el potencial de inicio para la reacción de evolución de oxígeno. Además se realizará espectroscopia de impedancia electroquímica para evaluar la resistencia a la transferencia de carga. La estabilidad de los materiales será evaluada mediante cronoamperometria. En cada caso se obtienen los parámetros cinéticos para la reacción de evolución de oxígeno.
  
- Evaluar el funcionamiento de los materiales obtenidos en un electrolizador de agua tipo PEM, comparando la densidad de corriente obtenida para cada material, el cual está asociada directamente con la producción de oxígeno.

---

*Capítulo 1: Producción de  
Hidrógeno*

---

# 1 Producción de Hidrógeno

## 1.1 Introducción

El hidrógeno ha sido considerado como el combustible más prometedor, debido a que su combustión no produce contaminantes y su único producto de reacción es agua. Por contrario los combustibles fósiles producen dióxido y monóxido de carbono así como compuestos azufrados, dichos contaminantes son una de las principales causas del efecto invernadero.

Basándose en el desarrollo sostenible, el hidrógeno como vector energético, producido por energías renovables, está llamando cada vez más la atención. La producción de hidrógeno es una forma adecuada de almacenar en forma de energía química la energía procedente del sol, del viento, del mar y mantos acuíferos, entre otros.

## 1.2 Clasificación de los métodos de producción de hidrógeno

El hidrógeno ha sido empleado para múltiples aplicaciones, alrededor del 40 % del hidrógeno producido se utiliza para la industria química, el mismo porcentaje se emplea en refinerías, y el restante en una gran variedad de procesos, incluyendo el uso como combustible [8,9].

Debido a la alta reactividad del hidrógeno, éste no existe en forma libre en el planeta, no obstante existe múltiples compuestos con hidrógeno, tal es el caso de los hidrocarburos, hidruros, ácidos, así como el agua. Por lo mismo, éstos compuestos son considerados como materia prima para la producción de hidrógeno [9]. En la actualidad existen diferentes procesos para la producción de hidrógeno. Uno de ellos es el reformado de hidrocarburos, el cual es la tecnología más barata conocida en la actualidad. Además, el hidrógeno puede ser producido por medio de sistemas biológicos, la termólisis del agua y la electrólisis del agua, estos procesos se están desarrollando debido a su baja emisión de CO<sub>2</sub>.

Generalizando, en base a la naturaleza del proceso químico la producción de hidrógeno a nivel industrial se clasifica en tres grandes categorías: termoquímica, métodos

biológicos y electroquímica [9]. En la Tabla 1.1 se muestra un esquema de las formas de producción de hidrógeno. A continuación, estos se describen brevemente.

**Tabla 1.1** Técnicas industriales para la producción de hidrógeno de acuerdo al tipo de sistema empleado [9].

<b>Producción de Hidrógeno</b>	<b>Termoquímicos</b>	<i>Oxidativos</i>	Reformado con vapor de hidrocarburos
			Reformado autotérmico
			Oxidación parcial
			Reformado combinado
			Reformado con vapor de hierro
		<i>No oxidativos</i>	Reformado de metano como CO <sub>2</sub>
			Reformado con plasma
			Conversión fotocatalítica
			Gasificación
			Pirólisis
<b>Biológicos</b>	<i>Fotobiológicos</i>	Gasificación	
		Descomposición térmica	
		Descomposición catalítica	
	<i>Digestión anaerobia</i>	Proceso de refinería	
		Pirólisis	
		Termólisis del agua	
<b>Electroquímicos</b>	<i>Fotoelectroquímicos</i>	Luz solar directa	
		Altas temperaturas	
		Altas temperaturas	
<b>Electroquímicos</b>	<i>Electrólisis</i>	Electrólisis del agua	
		Electrofotólisis del agua	

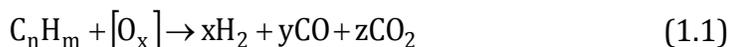
Una técnica adicional a las ya mencionadas en la Tabla 1.1 para la producción de hidrógeno es la fotocatalisis heterogénea [10,11]. Esta técnica consiste en la fotólisis del agua empleando para ello un catalizador, éste debe absorber energía en el rango del espectro ultravioleta- visible para poder realizar dicho proceso. La fotocatalisis heterogénea no se explica detalladamente en esta tesis, debido a que esta metodología se encuentra en desarrollo y las técnicas aquí mencionadas se tratan de procesos industriales para la producción de hidrógeno.

### 1.2.1 Termoquímicos

La producción del hidrógeno empleando ciclos termoquímicos, consiste en la separación de la molécula de hidrógeno de la materia prima mediante una serie de reacciones químicas que permitan su liberación en etapas diferenciadas, empleando energía térmica externa o bien de la generada de las propias reacciones. Los procesos pueden ser oxidativos o no oxidativos [2].

#### 1.2.1.1 Procesos oxidativos

Este tipo de procesos consiste en descomponer la materia prima a alta temperatura (> 400 °C) en presencia de oxidantes tales como oxígeno, aire, vapor, CO<sub>2</sub>, u otros oxidantes. Esto se puede representar mediante la ecuación (1.1):



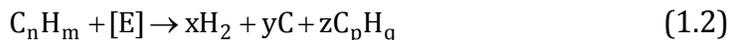
Aquí C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> es un hidrocarburo (n ≥ 1 y m ≥ n), [O<sub>x</sub>] es un agente oxidante como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub>. El proceso oxidativo para la obtención de hidrógeno, se hace a través de tecnología avanzada y perfectamente definida, tal como: el reformado con vapor (SR, por sus siglas en inglés *Steam Reformation*), oxidación parcial (PO<sub>x</sub>), reformado autotérmico (ATR, por sus siglas en inglés *Autothermal Reforming*), proceso de vapor de hierro (SIP, por sus siglas en inglés *Steam- Iron Process*) y CO<sub>2</sub> reformado de metano. De todos los métodos que se conocen solo pocos son considerados como procesos industriales para la producción de hidrógeno. Dentro de ellos destacan:

- i) reformado con vapor
- ii) oxidación parcial
- iii) reformado autotérmico
- iv) proceso de vapor de hierro.

Los materiales de alimentación para estos procesos son variados, alcoholes ligeros como el etanol y metanol, o bien gas natural. No obstante el bajo costo y abundancia del gas natural lo hacen el más adecuado para la producción industrial de hidrógeno.

### 1.2.1.2 *Procesos no oxidativos*

En este proceso se lleva a cabo el rompimiento directo del enlace C-H en presencia de diferentes fuentes de energía como el calor, plasma, radiación, entre otras. La ecuación química que describe dicho proceso se muestra en la ecuación (1.2).



$C_nH_m$  es el hidrocarburo de alimentación ( $n \geq 1$ ,  $m \geq n$ ),  $C_pH_q$  representan los productos relativamente estables de la reacción y  $[E]$  es la energía de entrada.

### 1.2.2 *Biológico*

El hidrógeno puede ser producido además por medio de procesos biológicos y fotobiológicos a partir de microorganismos anaerobios y fotosintéticos. En estos procesos, materiales ricos en carbohidratos y no tóxicos se emplean principalmente como materia prima. Este proceso generalmente se lleva a cabo en un biorreactor de algas.

Empleando microorganismos anaerobios, el hidrógeno se produce como subproducto en la conversión de desecho orgánico en ácidos orgánicos. La fase acidogénica de la digestión anaerobia se puede modificar con el fin de aumentar la producción de hidrógeno. En los procesos fotosintéticos se emplean algas, con el fin de transformar el  $CO_2$  y  $H_2O$  en hidrógeno.

La ventaja de los procesos biológicos radica en el uso de los recursos renovables a presión y temperatura ambiente. Esta técnica ha sido ampliamente estudiada desde los años ochenta [12]. Al principio, solo la glucosa era usada como materia prima para dicho proceso. No obstante, otros compuestos están siendo estudiados para ello, tal es el caso de el almidón, la sacarosa, celulosa y residuos orgánicos. Los procesos biológicos se pueden dividir en cuatro diferentes:

- i) biofotólisis del agua
- ii) fotofermentación
- iii) fermentación oscura

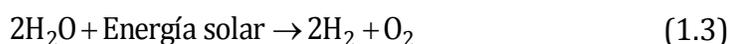
iv) sistemas híbridos.

De estos procesos, la fermentación oscura y la fotofermentación son considerados como las técnicas biológicas más prometedoras. Dichas técnicas se describen a continuación.

#### 1.2.2.1 Biofotólisis

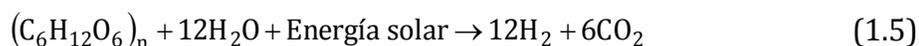
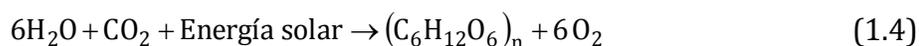
La biofotólisis es la fotodisociación del agua por microorganismos vivos, es decir que la disociación del agua en moléculas de oxígeno e hidrógeno, utilizando energía solar y microorganismos fotosintéticos. Aquí, los microorganismos capturan energía de la luz a través de los pigmentos fotosintéticos. Esta a su vez se divide en dos, en biofotólisis directa y biofotólisis indirecta.

La *biofotólisis directa* involucra la reacción fotosintética, en la que la energía proveniente del sol es convertida en energía química con el uso de las microalgas (algas verdes y cianobacterias). Durante el proceso, la energía lumínica es absorbida por los pigmentos del fotosistema I (FI), por el fotosistema II (FII) o ambos. Esto eleva el nivel de energía de los electrones de la oxidación del agua cuando se transfiere de FI a través de FII a la ferredoxina (Fd). Posteriormente, la hidrogenasa acepta los electrones de la Fd para producir H<sub>2</sub> continuamente. La reacción global se muestra en la ecuación (1.3):



La *Anabaena cylindrica* es la cianobacteria más común para la realización de la fotólisis directa.

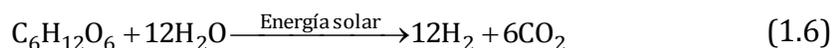
En la *biofotólisis indirecta* se realizan dos pasos. El primero consiste en la obtención de la glucosa por medio de la fotosíntesis, y en el segundo paso, se obtiene hidrógeno a partir de la glucosa y agua, obteniendo CO<sub>2</sub> como subproducto. Dichas reacciones se muestran en la ecuación (1.4) y ecuación (1.5).



Un gran número de algas y cianobacterias son empleados para este tipo de procesos, ya que pueden emplear el nitrógeno de la atmósfera para producir enzimas, las cuales catalizan el proceso de generación de H<sub>2</sub>, siendo las cianobacterias los microorganismos ideales, debido a que tienen condiciones nutricionales demasiado simples. No obstante, el no empleo de desechos y el bajo potencial de producción de hidrógeno por las algas son dos de las desventajas de este proceso.

#### 1.2.2.2 Fotofermentación

La fotofermentación se lleva a cabo por bacterias fotoheterótrofas (*Rhodobacter spheroides*, *Rhodobacter capsulatus*, *Rhodovulum sulfidophilum W-1S* y *Rhodopseudomonas palustris*) [2]. Se realiza en presencia de luz y ácidos orgánicos (como el acetato, lactato, butirato, maltato, entre otros) o bien, biomasa en bioreactores. En este proceso, el hidrógeno es un subproducto de la función de la enzima nitrogenasa [3]. La reacción general se muestra en la ecuación 1.6.



El proceso de fotofermentación se realiza en ausencia de oxígeno y cantidad limitada de amoníaco ya que estos inhiben la actividad de la enzima nitrogenasa. Esta técnica posee algunas desventajas, entre las que destacan: que la enzima nitrogenasa posee una demanda energética alta, baja conversión de energía solar y que requiere la elaboración de bioreactores que ocupan grandes extensiones superficiales.

#### 1.2.2.3 Fermentación oscura

Este tipo de fermentación se lleva a cabo en completa oscuridad por bacterias anaerobias y algunas microalgas. Esta reacción se puede operar a temperaturas mesofílicas, termofílicas, termofílicas extremas e hipertermofílicas. Los productos de este proceso son en su mayoría H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> combinado con otros gases como CH<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>S, dependiendo de la reacción y el tipo de sustratos usados [14]. Esta técnica presenta varias ventajas sobre la fotofermentación:

- Las bacterias fotofermentativas presentan una alta tasa de producción de hidrógeno.
- Pueden producir hidrógeno en forma constante, noche y día, a partir de materia orgánica.
- Pueden alcanzar tasas de crecimiento suficientes como para mantener el sistema.

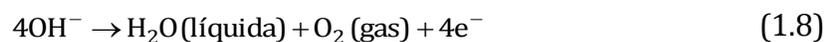
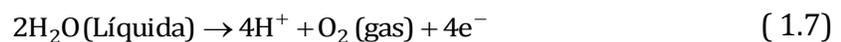
### 1.2.3 Electroquímicos

Este método se basa en aplicar corriente eléctrica a una sustancia, obteniendo como resultado una reacción química, acompañada de la liberación o absorción de calor. Se divide en dos categorías, dependiendo de la fuente de entrada de energía.

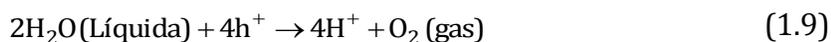
- i) Fotoelectroquímicos
- ii) Electrólisis

#### 1.2.3.1 Fotoelectroquímicos

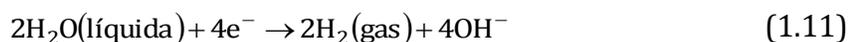
La división del agua por procesos fotoelectroquímicos, también llamados fotoelectrólisis del agua es un ejemplo de un proceso fotosintético. En este tipo de procesos, la energía proveniente de la luz es empleada para llevar a cabo una reacción química. En este caso, la fotoelectrólisis del agua, se emplea energía lumínica para dividir la molécula de agua en moléculas de hidrógeno y en moléculas de oxígeno [8,15,16]. Los primeros que intentaron este tipo de técnica fueron Honda y Fujishima. Ellos emplearon como electrodo un semiconductor tipo-*n* (fotoánodo de TiO<sub>2</sub>) conectado a un contraelectrodo de platino. La luz incidente entraba a través de una ventana de cuarzo, con el fin de que este material permitiera el paso de la luz ultravioleta (UV). Con suficiente radiación UV, el agua puede reaccionar de acuerdo a dos vías, las cuales se muestran en la ecuación (1.7) y en la ecuación (1.8) [17].



Estas reacciones no son espontaneas, sino que son iniciadas por la absorción de luz en el fotoánodo. Aquí, la absorción de luz de los fotones provoca que los electrones de la banda de valencia del semiconductor son excitados a la banda de conducción del mismo. Los  $e^-$  se dirigen al contraelectrodo y de ahí a un circuito externo. El contraelectrodo de platino funciona ahora como un cátodo en un electrolizador. La pérdida de electrones en el fotoánodo crea una diferencia de potencial entre éste y la solución cercana. Las reacciones anteriores son las que proporcionan los electrones que reemplazan los que son movidos en el fotoánodo, es decir, los huecos ( $h^+$ ) provocados por el movimiento de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción son los que ahora actúan como receptores de los electrones las reacciones, esto se muestra en la ecuación 1.9.



Al mismo tiempo la llegada de los electrones en el electrodo de platino promueve una de las siguientes reacciones, ecuación (1.10) ó (1.11), las cuales dependen del pH de la solución:



El resultado es que los iones  $\text{H}^+$  en medio ácido u  $\text{OH}^-$  en medio básico se producen en uno de los electrodos y se difunden al otro, para formar  $\text{H}_2$  en el electrodo de Pt y  $\text{O}_2$  en la superficie del fotoánodo. El gas se acerca a la superficie formando cavidades, por ello, cada gas se puede recoger de manera independiente.

### 1.2.3.2 *Electrólisis del agua*

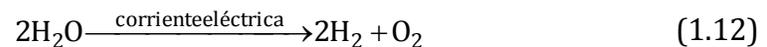
La electrólisis del agua involucra la separación de la molécula de agua en moléculas de hidrógeno y oxígeno cuando circula corriente eléctrica a través de dos electrodos. Esta puede ser considerada la tecnología más limpia debido a que no se producen  $\text{CO}_2$  y

otros gases de efecto invernadero. Sin embargo, el costo de operación es alrededor del 80 % de la producción de hidrógeno, lo que lo hace demasiado costoso. Por ello, en los últimos años, el desarrollo en la investigación de este tipo de dispositivos ha aumentado considerablemente con el fin de optimizar la operación de los dispositivos. Aun así, estos dispositivos son una tecnología madura y actualmente existen de forma comercial.

La electrólisis del agua se puede realizar mediante tres diferentes procesos [8]:

- electrolizadores alcalinos, existen unidades comerciales a mayor escala;
- electrolizadores con electrolito de membrana polimérica (PEM por sus siglas en inglés *Polymer Electrolyte Membrane*), actualmente prototipos y unidades comerciales;
- electrolizadores de óxido sólido, módulos en laboratorio y unidades comerciales.

Existen diferencias entre estas tres tecnologías, no obstante, los productos de reacción en cada uno de ellos conduce a la disociación del agua en oxígeno e hidrógeno. La reacción general de estos dispositivos se muestra en la ecuación 1.12.



Por principio termodinámico, el volumen de hidrógeno producido es el doble que el volumen de oxígeno producido. En la Tabla 1.2 se muestra un resumen de las principales características de los diferentes tipos de electrolizadores de agua.

En el Capítulo 2 se hace la descripción más detallada sobre la electrólisis del agua, donde se detalla la cinética de las reacciones electroquímicas que suceden en un electrolizador, principalmente la reacción de evolución de oxígeno, que representa la mayor fuente sobrepotencial, Dichas reacciones están enfocadas a electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico.

Tabla 1.2 Tipos de electrolizadores de agua [19].

	Alcalino	Membrana polimérica	Óxido Sólido
Ánodo	Ni, Fe/Ni aleaciones de óxidos metálicos $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	TiO <sub>2</sub> /RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$	Cerámica (Mn, La, Cr)/Ni $2O_2^- \rightarrow O_2 + 4e^-$
Cátodo	Aceros+Ni/Ni-Co $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$	Carbón+PtNi/PtCo $4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2$	Zr,Ni/CeOx $2H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 2O_2^-$
Electrolito	Solución cáustica (Usualmente KOH 30 %)	Membrana de intercambio protónico (NAfion®)	Zirconio/Ceria dopada
Mecanismo de transporte	Ion hidroxilo (OH <sup>-</sup> )	Ion hidronio (H <sup>+</sup> )	Ion oxígeno, O <sup>2-</sup> , a 750 °C Ion hidronio, H <sup>+</sup> , a 450 °C
Eficiencia/ tiempo de vida	75 %-90 %/ 15-20 años	75 %-90 %/ 18 años	75 %-90 %/ en investigación
Consumo energía [kWh/Nm <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> )]	4 – 5 kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	6 kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	3 – 3.5 kWh/Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub>
Temperatura (°C)	50 °C-100 °C	80 °C-100 °C	800 °C-1000 °C
Presión (atm)	3 bar-30 bar	1 bar-70 bar	En investigación
Respuesta	Lento (10 s- 10 <sup>3</sup> s), de preferencia trabajar en condiciones estables.	Rápido (~1 s) los gases aparecen inmediatamente después de aplicar la corriente eléctrica.	Muy lento (10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup> s), restringido por las condiciones de operación, como alta temperatura 450-1000 °C, así como la resistencia de los materiales y fugas.
Costo relativo por H <sub>2</sub> generado	Moderado (depende de la escala de aplicación).	Muy alto.	En desarrollo, estudios sugieren moderado entre el alcalino y el PEM.
Desarrollo	1920's	1980's	En proceso de desarrollo
Ventajas	Tecnología probada. Existen electrolizadores de alta eficiencia y bajo costo.	Electrolito sólido, no tiene partes móviles ni líquidos corrosivos. Se pueden operar a altas densidades de corriente. Son compactos y de diseños variables. Salida de gases a alta presión. Tecnología probada.	Electrolito sólido, no tiene partes móviles ni líquidos corrosivos. Usa energía térmica para reducir el consumo de electricidad (la energía calorífica es más barata que la electricidad). Requerimientos de agua menos estrictos en función de las impurezas. Salida de los gases a alta presión.
Desventajas	Baja densidad de corriente. El electrolito líquido limita la respuesta e incrementa el mantenimiento. Se necesita un sistema de compresión auxiliar y un sistema de purificación.	Altos costos de la membrana polimérica de los electrocatalizadores. Costos altos manufactura de distintas piezas. Utiliza agua ultra pura. No se encuentra disponible en la escala de MW.	Existen ciclos térmicos de arranque y paros, tiempos de vida limitados debido al desgaste de material y sellos. Altas condiciones de operación limita sus aplicaciones. Existen riesgos de operación.

---

*Capítulo 2: Electrólisis del  
agua*

---

## 2. Electrólisis del agua

### 2.1. Introducción

La electrolisis del agua es el proceso en el que corriente eléctrica pasa a través del agua, sus moléculas se alinean y se separan en átomos de hidrógeno y de oxígeno, para posteriormente unirse y formar nuevamente moléculas. Dicho proceso fue estudiado por el Físico y químico británico Michael Faraday alrededor del año 1820, quién propuso leyes de acuerdo a este fenómeno.

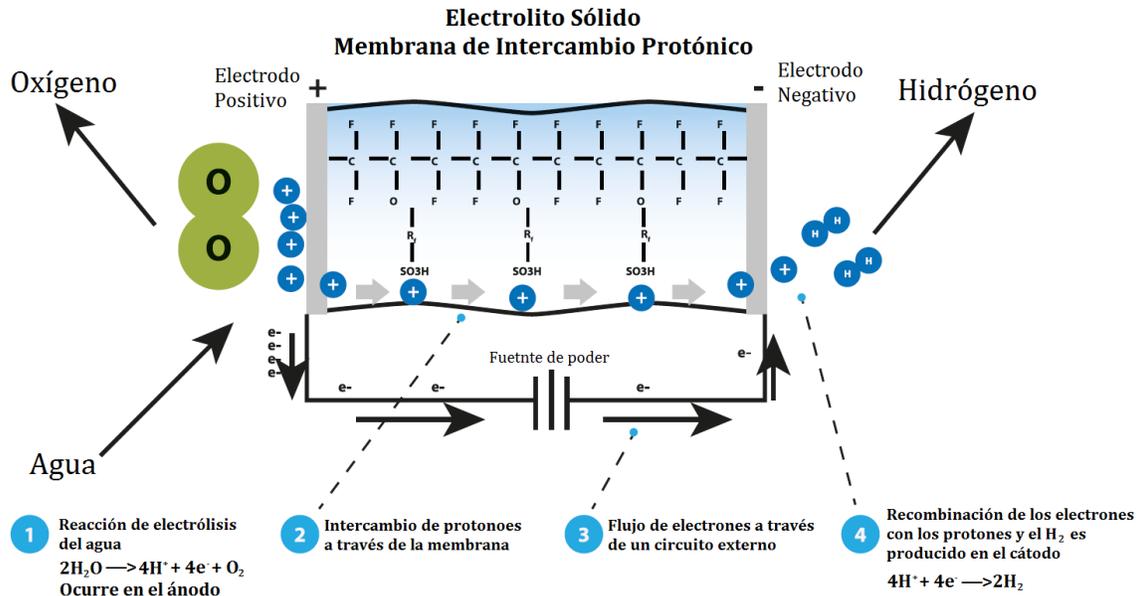
La electrolisis del agua basada en los electrolizadores tipo PEM tiene un número de ventajas en comparación con la electrolisis del agua tradicional en medio alcalino. Por ejemplo, son ecológicamente más limpios, compactos, menores costos energéticos, entre otros [10].

### 2.2. Electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico.

Un electrolizador de agua tipo PEM, es una celda electrolítica donde se realiza la reacción de disociación de agua de manera no espontánea, es decir, que requiere la aplicación de energía externa para separar la molécula de agua en moléculas de hidrógeno y de oxígeno. Este exceso de energía es obtenido por el paso de corriente eléctrica a través de dos electrodos, los cuales están divididos por medio de un electrolito sólido, en este caso una membrana de intercambio protónico. En este dispositivo, la membrana se encuentra hidratada y opera en un ambiente ácido. Actualmente, los electrolizadores de agua tipo PEM se emplean para baja escala de producción de hidrógeno, con rangos de  $0.01 \text{ N m}^3/\text{h}$  aproximadamente[9].

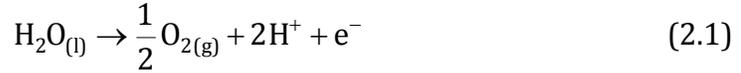
El transporte de especies a través de la membrana se da mediante los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) o protones ( $\text{H}^+$ ). El espesor de la membrana va desde los  $50 \mu\text{m}$  hasta los  $200 \mu\text{m}$ . Debido a esta razón, la construcción de este tipo de electrolizadores es más sencilla que los electrolizadores alcalinos y su respuesta de operación es más rápida, así resultan ser más ligeros y de menor volumen. El único reactivo a utilizar es agua

desionizada, por lo cual se obtienen gases de alta pureza, ahorrando en gastos de operación y purificación de gases. En la Figura 2.1 se muestra un esquema representativo del funcionamiento de un electrolizador de agua tipo PEM.



**Figura 2.1.** Esquema representativo del funcionamiento de un electrolizador PEM, modificado de [21].

En electrolizadores de agua tipo PEM el hidrógeno es producido alimentando agua en el ánodo, donde la molécula del agua es descompuesta en oxígeno, protones y electrones. La reacción que ocurre en el ánodo es una reacción de oxidación. El oxígeno atómico se encuentra quimiadsorbido en la superficie del electrocatalizador anódico y ahí se recombina con otro de los átomos quimiadsorbidos, formando así oxígeno molecular. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés *Oxygen Evolution Reaction*), representada con la ecuación (2.1). Los protones generados son transportados a través de la membrana de intercambio protónico hasta el cátodo. Los electrones generados salen de la celda, que suministra una fuerza motriz (por ejemplo el potencial de la celda) para la reacción.



En el cátodo, por otro lado, los protones que llegan a través de la membrana de intercambio, se encuentran quimiadsorbidos en el electrocatalizador. Éstos se recombinan con los electrones que llegan a través del circuito externo, formando así las moléculas de hidrógeno, las cuales son desprendidas en forma de gas. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de hidrógeno (HER, del inglés *Hydrogen Evolution Reaction*), ecuación (2.2).



En condiciones estándar (1 atm y 25 °C) el potencial normal del electrolizador ( $E^\circ_{\text{celda}}$ ) es la diferencia entre los potenciales estándar de la reacción catódica o de reducción ( $E^\circ_{\text{C}}$ ) y de la reacción anódica o de oxidación ( $E^\circ_{\text{A}}$ ). Esto se muestra en la ecuación (2.3).

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = 0\text{V} - 1.23\text{V} = -1.23\text{V} \quad (2.3)$$

Bajo estas mismas condiciones, la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) se puede definir a partir de la ecuación (2.4).

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}} \quad (2.4)$$

donde F es la constante de Faraday ( $96\,484\text{ J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), n es el número de electrones que pasan a través del circuito [12]. El  $\Delta G^\circ$  positivo indica que la reacción no es espontánea y requiere el suministro de energía.  $\Delta H$  es la entalpía de formación, la cual se define en forma termodinámica con la ecuación (2.5). Ésta se relaciona con la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ , energía que puede ser convertida en energía eléctrica) y con el término relacionado con la entropía ( $T\Delta S$ , correspondiente a la energía térmica que se libera del sistema).

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (2.5)$$

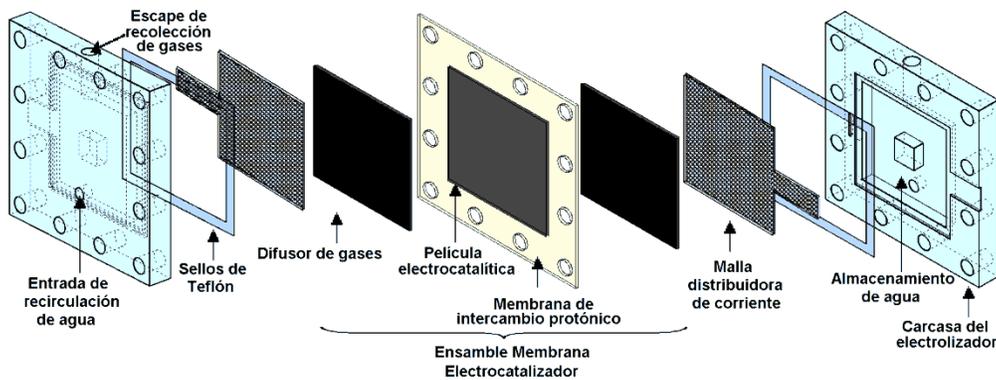
La energía real para realizar la electrólisis está relacionada con el voltaje termoneutral, en el que va implícita la entalpía de formación, la cual en condiciones de temperatura y presión estándar tiene un valor de  $286 \text{ kJmol}^{-1}$ . La relación que existe entre la entalpía de formación y el voltaje termoneutral se muestra en la ecuación (2.6). El voltaje termoneutral de acuerdo a esta ecuación tendrá un valor de  $-1.48 \text{ V}$ .

$$V_{\text{tn}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{-nF} \quad (2.6)$$

De acuerdo a la ecuación (2.5), a temperatura ambiente es necesario aplicar una diferencia de potencial  $-1.23 \text{ V}$  para poder realizar la electrólisis del agua. No obstante, esto no sucede debido a que el sistema no se encuentra en equilibrio termodinámico. Para que el oxígeno y el hidrógeno gaseosos sean efectivamente generados, será necesario aplicar a la celda una diferencia de potencial mayor al potencial termoneutral ( $-1.48 \text{ V}$ ). El potencial aplicado dependerá de la cantidad de gases que se desee generar (ya que el flujo de gases generados se relaciona directamente con la corriente que circula por la celda) y de los electrodos empleados (actividad electrocatalítica para cada semireacción).

El corazón de un electrolizador de agua tipo PEM es el ensamble membrana electrodo (MEA, por sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*). Aquí es donde se realiza la electrólisis del agua, generando por un lado hidrógeno y por el otro oxígeno. La función de esta membrana es actuar como electrolito que separa a ánodo de cátodo y evita la mezcla de ambos gases una vez que son generados. En contacto con la membrana se encuentran los electrocatalizadores (generalmente Pt del lado del cátodo, e  $\text{IrO}_2$  o  $\text{RuO}_2$  del lado del ánodo) que a su vez se encuentran en contacto con un difusor de gases (tela de carbón del lado del cátodo y titanio poroso del lado del ánodo), además de una malla distribuidora de corriente que a la vez permite la distribución de los gases producidos en la superficie de los electrodos. Se emplean sellos para evitar la fuga de líquidos o bien de gases. Por último, se colocan los platos finales, los cuales dan

soporte a todos los ensambles, estos permiten la entrada de los líquidos y la salida de los gases. El esquema con todos los componentes se muestra en la Figura 2.2.



**Figura 2.2** Esquema de los componentes de un electrolizador de agua tipo PEM, tomado de [19].

Las funciones principales de los electrodos son 1) proporcionar sitios superficiales en los cuales se lleven a cabo las reacciones de transferencia electrónica, cuya función está determinada por el material electrocatalítico usado; 2) conducir los electrones hacia un circuito externo, así como conducir los protones desde o hacia la interface una vez que estos son formados. En la sección siguiente se desarrolla el tema de cinética electroquímica de la electrólisis.

### 2.3. Cinética electroquímica de la electrólisis

Para que la electrólisis pueda suceder, el potencial aplicado debe ser mayor al potencial termoneutral, con la finalidad de superar una serie de resistencias del sistema. La diferencia de potencial aplicada puede ser expresado como una suma de términos del potencial termodinámico y de disipación, como en la ecuación (2.7)[23].

$$\Delta V = E_{\text{celda}}^0 + \eta_c(i) + \eta_a(i) + IR + \Delta V_t \quad (2.7)$$

donde  $\eta_c(i)$  y  $\eta_a(i)$  son los sobrepotenciales catódico y anódico asociados a las velocidades de las reacciones electródicas. El término  $IR$  corresponde a las pérdidas debido a la caída óhmica en el electrolito, electrodos y a las conexiones del circuito

eléctrico, así como factores debido al diseño de la celda.  $\Delta V_t$  toma en cuenta la caída de potencial en función del tiempo debido al desgaste de la celda y los materiales.

Los sobrepotenciales catódicos y anódicos son un aspecto de vital importancia en el desempeño de un electrolizador, estos son determinados por la energía de activación de las reacciones electródicas. El sobrepotencial electródico está definido como la diferencia del potencial aplicado al electrodo y su potencial de equilibrio ( $E_{oc}$ , potencial a circuito abierto), ecuación (2.8).

$$\eta = E - E_{oc} \quad (2.8)$$

La relación entre sobrepotencial ( $\eta$ ) y la corriente ( $i$ ) se relaciona por medio de la ecuación de Butler- Volmer (BV), ecuación 2.9, cuyo modelo describe una dependencia lineal entre la energía de activación y el sobrepotencial aplicado. Dicha ecuación es aplicada a reacciones con múltiples etapas de transferencia electrónica.

$$i = i_0 \left( e^{\alpha F \eta / RT} - e^{-\alpha F \eta / RT} \right) \quad (2.9)$$

donde  $i_0$  es la corriente de intercambio, correspondiente a la corriente cuando existe equilibrio entre la reacción catódica y anódica. Este parámetro está relacionado con la constante de velocidad de reacción. Donde  $\alpha$  y  $\bar{\alpha}$  se denominan coeficiente de transferencia catódico y anódico. Los coeficientes de transferencia están definidos mediante la ecuación (2.10) y ecuación (2.11) para la reacción catódica y anódica.

$$\alpha = \frac{n - \gamma}{\nu} - r\beta \quad (2.10)$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\gamma}{\nu} + r\beta \quad (2.11)$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electródica global,  $\gamma$  es el número de electrones transferidos en las etapas que preceden a la etapa determinante de la reacción (edr),  $\nu$  es el número de veces que tiene que ocurrir la edr para que se realice la reacción global,  $r$  es un coeficiente cuyo valor es 1 si la edr es una etapa electroquímica, si edr es una etapa química, dicho coeficiente tiene un valor de

cero.  $\beta$  es el factor de simetría, cuando en la reacción existe la transferencia de un solo electrón.

De acuerdo a la ecuación (2.9), a altos sobrepotenciales (50 mV a 100 mV lejos del equilibrio),  $\eta$  tiene una dependencia logarítmica con respecto a la corriente. La ecuación (2.12) muestra dicha dependencia para una reacción anódica.

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha F} \text{Log}(i_0) - \frac{2.303RT}{\alpha F} \text{Log}(i) \quad (2.12)$$

$$\eta = a - b \text{Log}(i) \quad (2.13)$$

La ecuación (2.13) es conocida como la ecuación de Tafel. Los parámetros obtenidos a partir de esta ecuación nos permiten conocer aspectos importantes en la cinética electroquímica. El parámetro  $a$ , se denomina intercepto de Tafel, y es el sobrepotencial al cual el valor de la corriente es la unidad. A partir de este parámetro se puede obtener el valor de la corriente de intercambio ( $i_0$ ) para una determinada reacción. La pendiente de Tafel ( $b$ ) se define como la variación del sobrepotencial por década de corriente. Para una reacción anódica, la pendiente de Tafel se define con la ecuación (2.14). Este parámetro da un indicio del mecanismo de reacción que sucede sobre el electrodo.

$$b = 2.303 \frac{RT}{\alpha F} \quad (2.14)$$

El valor de la pendiente de Tafel ( $b$ ) depende del coeficiente de transferencia  $\alpha$ , a su vez es función de las características involucradas en la reacción electroquímica global asociadas con el coeficiente de transferencia. El valor de  $b$ , están relacionados con mecanismos de reacción definidos. El análisis de un mecanismo de reacción multietapas se basa en la existencia de una etapa determinante de la reacción y cualquier mecanismo propuesto para una determinada reacción electroquímica presentará una pendiente de Tafel, cuyo valor es dependiente del mecanismo.

La ecuación de Tafel también permite hacer el análisis de la actividad electrocatalítica del material, ya que se realiza un estudio entre la relación que existe entre la corriente

y el potencial aplicado. De acuerdo a esta ecuación, la velocidad de reacción se ve afectada al incrementar el sobrepotencial en el electrodo. Para una corriente constante, si el material del electrodo cambia, el sobrepotencial se verá afectado. Esto debido al cambio en la energía de activación la cual está asociada a la naturaleza del material del electrodo. El área de conocimiento encargada de analizar estos fenómenos es la electrocatálisis, cuyo principal objetivo es el estudio de nuevos materiales electrocatalíticos los cuales deben ser, entre otras características, altamente estables, eficientes, con alta actividad electrocatalítica y bajo costo.

La investigación de la actividad electrocatalítica generalmente se hace mediante el análisis de los gráficos de Tafel para diferentes materiales, ya que la pendiente de Tafel será característica para determinado mecanismo de reacción. Así también es necesario el análisis de los parámetros cinéticos obtenidos a partir de dichos gráficos, como lo son el coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio (asociada a la velocidad de reacción).

La reacción de interés en el presente proyecto es la OER, debido a que representa la mayor fuente de sobrepotencial eléctrico en la electrólisis del agua. Los mecanismos de reacción en medio ácido para la reacción de evolución de oxígeno se describen en la siguiente sección.

#### 2.4. Reacción de Evolución de Oxígeno

El potencial de reducción reportado para la OER es de 1.23 V. No obstante, como ya se había mencionado, existe una serie de caídas de potencial que incrementan dicho valor. La reacción de evolución de oxígeno es la reacción limitante en la electrólisis de agua. Por ello electrocatalizadores estables, con alta actividad catalítica y selectivos son altamente necesarios para favorecer la reacción de evolución de oxígeno. Por estas razones, se han tratado de sintetizar electrocatalizadores con estas características.

Dependiendo del electrocatalizador, se pueden originar diferentes mecanismos de reacción de las especies adsorbidas para la OER en medio ácido, donde todos involucran más de tres etapas, con intermediarios con altas energías de activación. La etapa inicial para todos los mecanismos es representado por la ecuación (2.15). La

pendiente de Tafel teórica se obtiene a partir de la ecuación de Tafel, empleando mecanismo multietapas, con un valor de  $\beta$  de 0.5.



En el caso de la electrólisis ácida, los mecanismos de reacción inician con la ecuación (2.15). Si el material enlaza débilmente al  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , tendrá altos sobrepotenciales para la OER. Esta reacción será entonces la etapa limitante y, presentará una pendiente de Tafel cercana a  $120 \text{ mVdec}^{-1}$ . En caso de que el  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sea adsorbido fuertemente, alguna de las etapas posteriores será la determinante de la reacción.

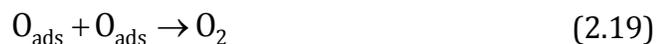
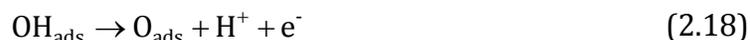
Después de la etapa inicial, se pueden distinguir tres rutas:

*Ruta del óxido químico.*



Si la etapa (2.16) es la limitante, es decir que es la etapa más lenta, se trata de un mecanismo EEQ (electroquímico, electroquímico, químico), prediciéndose una pendiente de Tafel de  $30 \text{ mVdec}^{-1}$ . Si la etapa limitante de la reacción fuese la ecuación (2.17), el mecanismo sería de tipo EEEEQ, con una pendiente de Tafel de  $15 \text{ mVdec}^{-1}$ . Dichos materiales serían altamente activos.

*Ruta del óxido electroquímico*



Para estas reacciones, si la etapa limitante fuera la ecuación (2.18), el mecanismo sería tipo EE con una pendiente de Tafel de  $40 \text{ mVdec}^{-1}$ .



La pendiente en este caso sería de  $60 \text{ mVdec}^{-1}$ , y sería explicado por un mecanismo EQ cuando la etapa limitante de la reacción es la etapa (2.20)[2,4,23–28].

La reacción de evolución de oxígeno, se realiza sobre la superficie de óxidos metálicos [15,21–24], ya que sobre la superficie de un metal, el enlace M-O resulta ser más estable que la energía de disociación O-O. Más que los óxidos electroquímicos, los óxidos térmicos han mostrado tener una mayor estabilidad en dicha reacción. Se ha encontrado que el  $\text{RuO}_2$  es el material más activo electrocatalíticamente para la OER en medio ácido. No obstante, el  $\text{IrO}_2$  se ha considerado como el más estable. La entalpía de transición del óxido al estado superior de oxidación ( $\Delta H_t$ ) involucrados en la producción de  $\text{O}_2$  gobierna la actividad electrocatalítica de los diferentes materiales para la OER. Esto permite la construcción de curvas volcán, donde se muestra la actividad electrocatalítica vs  $\Delta H_t$ , para diferentes materiales [13,25].

El uso de metales como el Ru y el Ir ha sido necesario debido al ambiente altamente ácido que se encuentra en la membrana polimérica. No obstante, se están haciendo grandes esfuerzos para mejorar la estabilidad de este tipo de catalizadores, así como el aumento de la actividad catalítica. Además, debido a su naturaleza de metales preciosos, se ha buscado disminuir la cantidad de metal precioso en el ánodo del electrolizador. Un método consiste en dispersar las nanopartículas de metal sobre un soporte con el fin de maximizar el área de superficie específica y por lo tanto la actividad específica del catalizador.

Por lo anterior, otro aspecto a considerar es el soporte catalítico sobre el cual irá disperso el catalizador, éste debe de tener un buen desempeño a los altos potenciales de operación de los electrolizadores ( $E > 1.6 \text{ V vs ENH}$ ) [20]. Por ejemplo, el carbón Vulcan (que en general es un buen soporte catalítico debido a su extensa área superficial) sufre fenómenos de corrosión bajo estas condiciones de operación, lo que

puede provocar degradación y pérdida de contacto eléctrico con los materiales electroactivos, es decir que este material no es una alternativa fiable para ser empleado como soporte catalítico en el ánodo para lograr que se lleve a cabo de forma eficiente la OER. La estabilidad y durabilidad del soporte catalítico en la OER es el principal desafío en el desarrollo de la electrocatálisis [26,27]. Hasta el momento, los materiales estudiados se basan en óxidos y otras cerámicas, los cuales incluyen  $Ti_nO_{2n-1}$ , [27] TiC, SiC-Si,  $SnO_2$  [27] y  $SbSnO_2$  [29,30]. Los soportes empleados para la reacción de evolución de oxígeno deben de ser lo más conductores posibles. El  $SbSnO_2$  ha sido ampliamente estudiado debido a su resistencia a la corrosión en medios ácidos [29,31].

En años recientes, se han propuesto diferentes vías de síntesis de óxidos mixtos, basados en los ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés *Dimensionally Stable Anodes*) con la finalidad obtener electrocatalizadores estables y con alta actividad electrocatalítica [18, 19, 31–33]. Los óxidos mixtos son una clase especial de materiales, que debido a la presencia de varios metales, tienen características diferentes con respecto a un óxido simple. Se puede disminuir la energía de activación de las reacciones, debido a las características propias del seno del material, o bien características superficiales. Estos materiales se mantienen en estudio, ya que al ser no estequiométricos, sus propiedades están lejos de ser lineales en función de su composición [20,33–42].

## 2.5. Óxidos mixtos para la catálisis de la OER

Las investigaciones en mezclas de óxidos o de óxidos mixtos como catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno han crecido considerablemente, especialmente el estudio de los óxidos mixtos basados en los ánodos dimensionalmente estables. El empleo de este tipo de ánodos se dificulta en los electrolizadores de agua tipo PEM, debido al mal contacto que existiría entre el catalizador y la membrana. Para garantizar el contacto entre la membrana y el catalizador, es necesario emplear catalizador en polvo (en forma de tinta catalítica) sobre la superficie de la membrana, formando así el ensamble membrana electrodo (MEA por sus siglas en inglés *Membrane Electrode Assembly*) [35].

Existen diversos métodos para la síntesis de los catalizadores basados en óxidos metálicos. Uno de ellos es el método poliol, el cual es un método simple para la preparación de coloides de metales nobles de tamaño nanométrico, como de iridio y de rutenio, esto ha sido estudiado por Marshall et al. [35–37,43], donde emplean un método poliol modificado, han obtenido una mezcla de óxidos sólidos de iridio y estaño con estructura tipo rutilo, con tamaño de partícula de 15 nm, obteniendo además conductividades de  $0.01 \text{ Scm}^{-1}$  a  $10 \text{ Scm}^{-1}$ . Para que un material pueda ser aplicable a electrolizadores tipo PEM, su conductividad tiene que ser mayor a  $10 \text{ Scm}^{-1}$ , esto con la finalidad de evitar grandes caídas óhmicas. Estos materiales han sido probados en electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico, con forme aumentan la proporción de estaño en las mezclas de los óxidos, disminuye la densidad de corriente a determinado potencial, esto provocado por la disminución de la fase activa (óxido de iridio) por unidad de área.

Otro método también estudiado, es el método de fusión de Adams, estudiado por Cheng et al. [51,52], donde obtienen estructuras tipo rutilo de materiales tipo  $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$  probando síntesis también con otros materiales como  $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{Mo}_x\text{O}_y$ , el desempeño de dicho material en un electrolizador de agua se ve favorecido con la adición de un metal externo, en este caso Mo. Además ha sido empleado por Kadakia et al. [40], quien ha obtenido  $\text{IrO}_2$  dopado con F, aumentando con ello la actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de oxígeno, así como la estabilidad del material comparado con el óxido de iridio puro. La adición de metales empleando esta técnica sugiere que favorece la estabilidad y la actividad electrocatalítica del óxido de iridio.

La técnica de sol-gel ha sido estudiada por Ardizzone et al. [21, 47, 48], tanto para la obtención de un composito ternario  $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  como para la obtención de  $\text{RuO}_2$ , obteniendo tamaños de partícula de 4 nm a 8 nm, con áreas superficiales de hasta  $98 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Esta técnica también ha sido empleada por Audichon et al. [14,16] donde investiga materiales  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2$  y  $\text{RuO}_2$ . La obtención de áreas superficiales elevadas es favorable, debido a que con ello aumentan los sitios activos en los cuales se pueden adsorber las moléculas de agua para realizar la electrólisis del agua.

La mayoría de los ánodos dimensionalmente estables son preparados por descomposición térmica de sales precursoras sobre placas de titanio [16, 17, 33, 38,43–46]. Ésta técnica ha sido estudiada por varios autores. Da Silva et al. han estudiado un óxido ternario Ir+Ti+Pt para la OER en medio alcalino[49], además de electrodos tipo  $\text{RuO}_2(x)+\text{Co}_3\text{O}_4(1-x)$ , donde la adición de óxidos metálicos como el Co aumenta la actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de oxígeno[18]. Alves et al. [16, 49,50] han sintetizado ánodos de tipo  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  en el estudio de corrosión de los ánodos dimensionalmente estables, nuevamente, la adición de Ce aumenta la actividad electrocatalítica, así como el área activa con respecto a mezclas  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$ . De Pauli y Trassati [19,34] encontraron que las mezclas  $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$  presentaron un aumento en el área superficial con respecto al  $\text{IrO}_2$ . Rubel et. al [51] han caracterizado películas delgadas de  $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$ , donde discute la no homogeneidad de la mezcla, es decir, las proporciones de los materiales varía en función de la posición, lo cual es atribuido a la diferencia de las volatilidades de los precursores, esto da una explicación a la linealidad de las propiedades en función de la composición para los electrocatalizadores basados en óxidos mixtos. Fierro et al. [52–54] realizaron el análisis comparativo de  $\text{IrO}_2$  preparado por un tratamiento térmico de Ir metálico, e  $\text{IrO}_2$  preparado por descomposición térmica de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ . Estos autores encontraron que ambos materiales poseen propiedades electroquímicas similares. Además realizaron un estudio comparativo entre  $\text{IrO}_2$  preparado por oxidación anódica de Ir metálico, e  $\text{IrO}_2$  preparado por descomposición térmica de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ . Los resultados mostraron que a pesar de tener un mecanismo de reacción similar en ambos materiales, el  $\text{IrO}_2$  obtenido a partir de oxidación anódica de Ir es menos estable. Kokoh et al. [55] reporta un ánodo con un catalizador multimetálico para electrolizadores de agua tipo PEM. La síntesis fue realizada por el método de Pechini. Aquí, los autores emplearon dos diferentes mezclas ternarias (Ru-Ir-Ti y Ru-Ir-Sn), obteniendo catalizadores en forma de polvo. Además mostraron que la adición de Ti o de Sn a las mezclas de Ru-Ir disminuye el costo del catalizador y aumenta la actividad específica del mismo. Wang et al. [57] Exploraron la preparación de materiales basados en óxido de iridio y óxido de silicio por medio de síntesis por descomposición térmica. En este trabajo obtuvieron partículas finas de óxidos de tamaño nanométrico y una morfología porosa.

Estas características son deseadas para un electrocatalizador empleado en electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico.

Por lo anterior, se puede observar que el estudio para la obtención y optimización de óxidos mixtos basados en Ir y Ru ha aumentado en años recientes, con la finalidad de reducir la cantidad de metal precioso, empleando otros metales (como Sn, Ta, Ti, Mo), así como para aumentar tanto la actividad del catalizador y la estabilidad del mismo. De ahí, los óxidos mixtos basados en DSA son prometedores para su uso como electrocatalizadores en electrolizadores tipo PEM.

Por lo anterior, se puede observar que el estudio para la obtención y optimización de óxidos mixtos basados en Ir y Ru ha aumentado en años recientes, con la finalidad de reducir la cantidad de metal precioso, empleando para ello otros metales menos costosos (como Sn, Ta, Ti y Mo), así como para aumentar tanto la actividad del catalizador y la estabilidad del mismo.

El reto en este tipo de materiales es la obtención de catalizadores en forma de polvo, con la finalidad de que puedan ser aplicados como tinta catalítica en la superficie la membrana de intercambio protónico y asegurar el contacto del catalizador con el electrolito, ya que, cuando son aplicados sobre la superficie del difusor de gases, se corre el riesgo de no obtener contacto de todo el catalizador con el electrolito.

La síntesis de un material en polvo tipo Ir-Sn-Sb-O es el tema central de la presente tesis, donde se varían diferentes proporciones del metal activo, en este caso iridio. Las proporciones Ir a Sn-Sb se variaron a 10 at. %, 20 at. %, 30 at. % y 40 at. %. Para estas síntesis, la proporción de Sn-Sb se mantuvo constante, conservando 5 at. % de Sb con respecto al Sn. Se realizó la caracterización fisicoquímica, con la finalidad de conocer su morfología y composición real. Así también se evalúa la actividad electrocatalítica de los materiales mediante pruebas electroquímicas.

---

*Capítulo 3: Caracterización de  
electrocatalizadores y  
soportes*

---

### 3. Caracterización de electrocatalizadores y soportes

#### 3.1. Introducción

Los catalizadores y soportes pueden ser analizados por diferentes técnicas con el fin de conocer la actividad para las reacciones de interés, la estabilidad en las condiciones a las que se desea emplear, así como la estructura, área superficial, conductividad eléctrica, estructuras cristalinas, composición, etc. En el presente estudio, los materiales Ir-Sn-Sb-O sintetizados por descomposición térmica fueron caracterizados electroquímicamente y fisiscoquímicamente, a continuación se presentan los principios de las técnicas empleadas.

#### 3.2. Caracterización electroquímica

La electroquímica estudia los procesos de reacción que ocurren en la interfase electrodo-electrolito, los cuales son generados espontáneamente, o bien, mediante una perturbación externa, esto se hace con el fin de resolver un problema de tipo químico. En este tipo de análisis, el proceso de reacción es el electroquímico, es decir, el que sucede al imponer una alteración de tipo eléctrica al sistema, y dependerá del tiempo y la forma en que dicha perturbación se mantenga.

**Tabla 3.1** Clasificación de las técnicas electroquímicas.

<b>Técnicas electroquímicas</b>	<b><i>Imposición de potencial</i></b> <b><i>E = f(t)</i></b>	Potenciostáticas
		<u>Pulso de potencial</u>
	<b><i>Imposición de corriente</i></b> <b><i>i = f(t)</i></b>	Potenciodinámicas
		<u>Barrido de potencial</u>
		Galvanostáticas
		<u>Pulso de corriente</u>
	Galvanodinámicas	
	<u>Barrido de corriente</u>	

De acuerdo al tipo de perturbación que se aplique al sistema, será el tipo de respuesta que será conseguida, y de ahí la información que se puede obtener. Las técnicas electroquímicas pueden clasificarse de acuerdo a la forma en la que se realizan las mediciones y de acuerdo a la perturbación impuesta. La Tabla 3.1 muestra la clasificación de dichas técnicas.

### 3.2.1 Voltamperometría

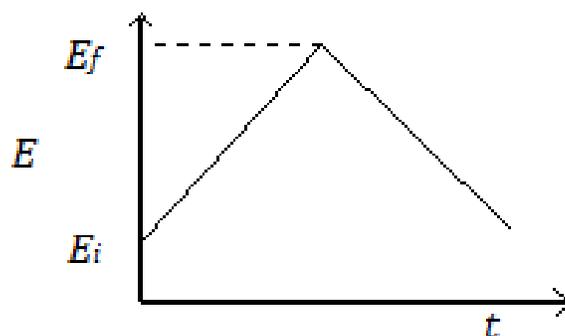
La voltamperometría comprende de un grupo amplio de técnicas electroquímicas, ésta es una de las técnicas analíticas más sensibles que se tienen disponibles, es empleada para determinar especies electroactivas presentes en una solución, o bien en un electrodo. Con las técnicas voltamperométricas es posible observar y diferenciar la oxidación-reducción de diferentes especies.

#### 3.2.1.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés *Cyclic Voltammetry*) es quizá la técnica electrocatalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad combinada con su facilidad de medición ha originado un uso extenso, y frecuentemente un abuso, de la misma en distintas áreas como la electroquímica, química orgánica y bioquímica[58]. Generalmente ésta es la primera técnica electroquímica usada para el estudio de una muestra. La efectividad de esta técnica se encuentra en la observación de los potenciales de oxidación y reducción de especies en un intervalo amplio de potencial, el cual se elige dependiendo del material en estudio. Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para una evaluación inicial de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, entre otros. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un conjunto de información importante.

Esta técnica consiste en aplicar un ciclo de potencial a un electrodo inmerso en la solución y medir su corriente resultante, el potencial aplicado se determina en función del electrodo de referencia. El potencial que se aplica a estos dos electrodos puede

considerarse una señal de excitación. La señal de excitación para la CV es un barrido lineal de potencial con una onda en forma triangular, esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores. Como se observa en la Figura 3.1, el programa de potencial se inicia en un valor inicial  $E_i$  hasta un valor de corte denominado  $E_f$ . En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". El potencial inicial no necesariamente tiene que coincidir con el potencial final, realmente existen tres valores de potencial importantes, el potencial inicial  $E_o$ , el potencial de corte anódico  $E_a$  y el potencial de corte catódico  $E_c$ . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y el ciclo se repite las veces que sea necesario.

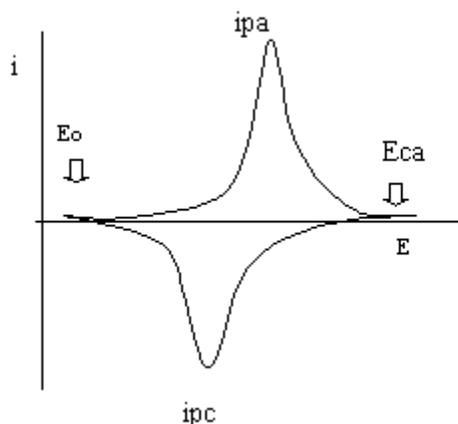


**Figura 3.1** Esquema de potencial en función del tiempo, muestra la señal de excitación triangular para las voltamperometrías cíclicas.

Durante el barrido de potencial se registran las mediciones de la corriente producida en el electrodo de trabajo y el gráfico resultante de corriente contra potencial es llamado voltamperograma cíclico, el cual permite observar las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción). Esto se observa en la Figura 3.2.

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Figura 3.2. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Una

vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial.



**Figura 3.2** Esquema que representa un voltamperograma cíclico, así como los parámetros importantes a considerar en este tipo de pruebas.

Los parámetros importantes en este tipo de pruebas son las magnitudes de la corriente anódica en el pico anódico ( $i_{pa}$ ), la corriente catódica en el pico catódico ( $i_{pc}$ ), así como los correspondientes potenciales en cada pico, potencial anódico ( $E_{ca}$ ) y potencial catódico ( $E_{cc}$ ), cuyo potencial corresponde a la mitad de la corriente del pico correspondiente. Esta técnica permite observar el comportamiento redox de las especies y permite obtener la ventana de potencial de operación para la realización de otras pruebas electroquímicas.

Si un proceso es reversible, es decir que la transferencia de electrones es más rápida que los demás procesos, por ejemplo la difusión, la separación de los potenciales de pico  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$  deben cumplir con la relación de la Ecuación 3.1.

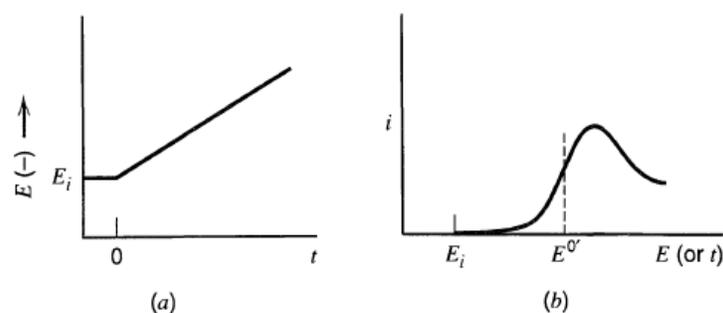
$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (3.1)$$

Es decir que a 25 °C la separación de picos debería ser aproximadamente de 60 mV por electrón intercambiado. A mayor separación de picos se tendrá un proceso cada vez más irreversible.

El uso de esta técnica en la caracterización de los materiales mostrados nos servirá para observar el comportamiento típico del óxido de iridio en medio ácido, donde podrá observarse el pico de oxidación de Ir (III) a Ir(IV) y de Ir(IV) a Ir(V). Además de poder realizar el cálculo de la capacitancia.

### 3.2.1.2 Voltamperometría lineal

La voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés *Linear Sweep Voltammetry*), al igual que en la voltamperometría cíclica, se hace un barrido de potencial, no obstante, en este caso se hace en un solo sentido ya sea anódico o catódico, obteniendo de igual forma una respuesta en corriente dependiendo del potencial aplicado. La oxidación o la reducción del analito son registradas como un pico de señal, y esto sucede a un potencial determinado. Como ejemplo, la respuesta típica obtenida para el antraceno con esta técnica se muestra en la Figura 3.3. Se inicia con un potencial positivo  $E_0$  para la reducción, en este caso solo la corriente no faradaica fluye por un tiempo. Cuando el potencial del electrodo se acerca a  $E^\circ$ , comienza el proceso de reducción y la corriente fluye. Al incrementarse el potencial negativo, la concentración superficial del antraceno se disminuye, aumentando la corriente. Al moverse el potencial más negativo que  $E^\circ$ , la concentración en la superficie disminuye casi a cero, la transferencia de masa del antraceno a la superficie alcanza una velocidad máxima, luego disminuye con los efectos de agotamiento. Esto da lugar a la curva  $i$  vs  $E$  en la Figura 3.3b.



**Figura 3.3** a) Imposición de rampa de potencial iniciando en  $E_i$ , b) Curva resultante  $i$ - $E$ . [24]

Cuando se realizan LSV en media celda para realizar la electrólisis del agua y observar la respuesta del catalizador para la OER, el reactivo es agua, por lo tanto no se observa el agotamiento del reactivo sobre la superficie del electrodo, en este caso, en vez de observar un pico, se observa solamente una línea como respuesta en  $i$  vs  $E$ , aquí es posible observar la respuesta en corriente en función del potencial. Cuando la velocidad de barrido a la que se realiza la técnica es baja ( $1 \text{ mVs}^{-1}$  a  $5 \text{ mVs}^{-1}$ ) se puede considerar que el sistema se encuentra en estado estacionario. A bajos sobrepotenciales, mediante esta técnica, se puede obtener las pendientes de Tafel [13,15, 16, 19, 38, 43, 44]. Para realizar esto se debe hacer la corrección por caída óhmica en el sistema.

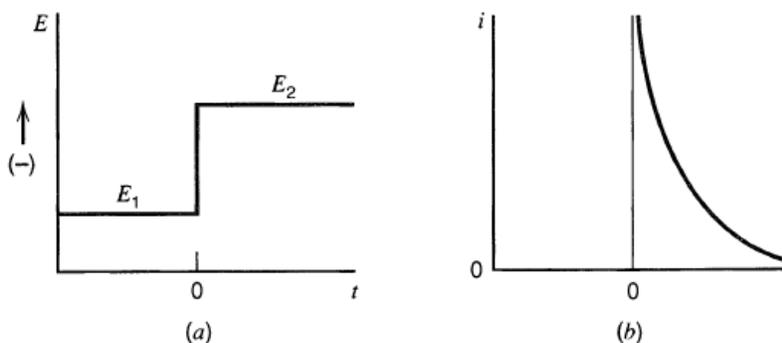
### 3.2.2 Cronoamperometría

Cronoamperometría (CA, por su nombre en inglés *Chronoamperometry*) es una técnica de imposición de un salto de potencial, desde un potencial  $E_1$  a un potencial  $E_2$  por determinado tiempo  $t$ , aquí se registra el cambio de la corriente en función del tiempo. La imposición del potencial y la respuesta obtenida se muestra en la Figura 3.4.

Esta técnica permite hacer análisis de coeficientes de difusión de las especies electroactivas, la naturaleza de los procesos de nucleación, esto para los procesos limitados por transferencia de masa.

En los procesos que no están limitados por transferencia de masa, se observa el cambio respuesta en corriente. Para el sistema en el que se evalúa la OER en medio ácido, lo que se observa es la respuesta en corriente al momento de hacer la perturbación, y

posteriormente la respuesta obtenida cuando el sistema se encuentra en estado estacionario. Para electrocatalizadores estables se espera que el cambio en corriente sea mínimo a un potencial en el cual suceda la OER ( $E > 1.48 \text{ V}$ ). En el presente estudio, esta técnica fue empleada para evaluar la corriente obtenida a un potencial fijo (al cual se lleve a cabo la OER) en electrodos preparados con los óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O, así como la estabilidad de dichos electrodos por un periodo de 8 h.

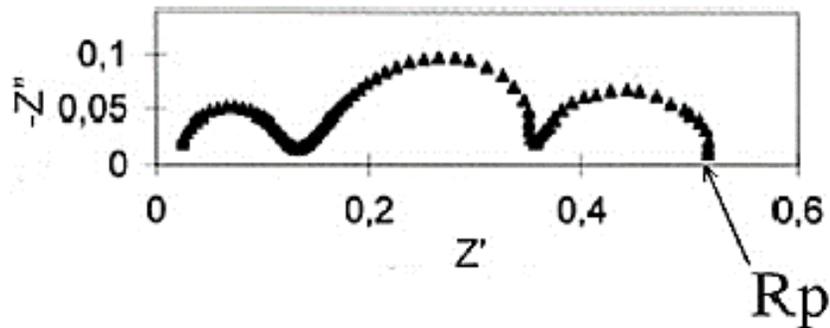


**Figura 3.4** a) Esquema del pulso de potencial aplicado a la interfase de la solución desde  $E_1$  a  $E_2$  por un tiempo  $t$ , b) respuesta obtenida en cambio de corriente con respecto al tiempo[24].

### 3.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

En las técnicas electroquímicas clásicas se obtienen respuestas en corriente, en carga eléctrica o en potencial de un electrodo como función del tiempo, a diferencia de ellas, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) presenta la respuesta en corriente en función de una señal de potencial variable en frecuencia sobreimpuesto a un potencial constante de corriente directa. Existen muchas ventajas para el uso de EIS, por ejemplo, provee una gran cantidad de información que puede ser analizada a cada frecuencia. La respuesta comúnmente obtenida se puede representar mediante gráficos de impedancia en el plano complejo, en el cual se muestra la impedancia real ( $Z'$  ó  $Z_{re} / \Omega$ ) contra impedancia imaginaria ( $Z''$  ó  $Z_{im} / \Omega$ ), estos gráficos son conocidos como gráficos de Nyquist, un ejemplo de estos se muestra en la Figura 3.5.

El análisis de los resultados de esta técnica conduce a la representación del sistema electroquímico mediante un circuito eléctrico equivalente. La respuesta en impedancia del sistema real se ajusta a dicho circuito, obteniendo con él parámetros cinéticos, y difusionales de las especies involucradas en la reacción así como información de las propiedades superficiales y eléctricas de las fases involucradas.



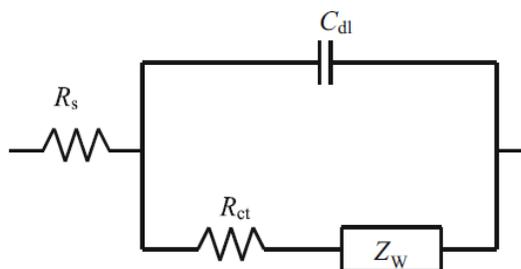
**Figura 3.5** Ejemplo de gráficos de impedancia en el plano complejo para una celda de combustible.

Así a partir de la EIS se puede obtener estudiar diferentes aspectos de un sistema electroquímico entre los que se encuentran:

- Análisis de procesos interfaciales: reacciones redox en los electrodos, adsorción y electrosorción, cinética de las reacciones homogéneas combinadas con procesos redox., por ejemplo estudios de corrosión.
- Observación de efectos geométricos de los materiales.
- Propiedades de sistemas de fuentes de energía: baterías, celdas de combustible, supercapacitores, y de membranas, polímeros conductores, aislantes, etc.

El circuito eléctrico más sencillo propuesto para una interfase electroquímica es el circuito de Randles, que se muestra en la Figura 3.6. Donde  $R_s$  representa la resistencia a la solución (la cual puede ser empleada para hacer la corrección por caída óhmica en LSV),  $C_{dl}$  representa la capacitancia de la doble capa del electrodo,  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga y por último  $Z_w$  que es el elemento de Warburg, el cual se emplea en sistemas donde los fenómenos electrocinéticos están asociados a fenómenos

de transporte de masa [58,60,61]. En este trabajo la EIS fue empleada para determinar la resistencia a la solución, la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa, dependiendo del circuito equivalente, se puede dar una explicación del tipo de sistema o bien de la reacción limitante.



**Figura 3.6** Circuito de Randles.

### 3.3. Caracterización fisicoquímica

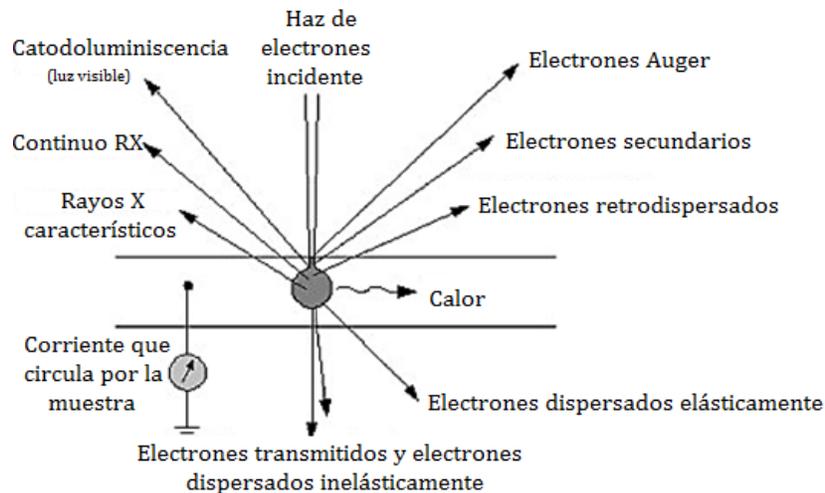
La ciencia y tecnología de superficies es un área de gran importancia ya que a través de su aplicación a diversos campos como la corrosión, catálisis, tratamientos de superficies de materiales, fenómenos de flotación y adherencia, entre otros.

La caracterización de un sólido por diferentes métodos tiene como objetivo conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el material tanto en el bulto como en la superficie y qué transformaciones sufre como consecuencia de un tratamiento térmico.

La caracterización de un material catalítico nos permite conocer: composición química y estructural de las fases individuales presentes, textura y propiedades mecánicas, así como actividad y selectividad catalítica [47][48].

El conjunto de técnicas que nos permite obtener la mayor información estructural de un sólido o un material, incluyendo el orden periódico a larga distancia son los métodos difractométricos. En función del tipo de fuentes de partículas empleada se puede hablar de difracción de rayos X, difracción de neutrones y difracción de electrones [62].

La morfología de la muestra y la composición elemental puede ser deducida desde la emisión de electrones y análisis de rayos X, espectros de los electrones Auger o espectros de los electrones transmitidos. El haz de electrones interactúa de una forma muy específica con la muestra cuando esta es cristalina. Esto se muestra en la Figura 3.7.



**Figura 3.7** Interacción del haz de electrones con las especies cristalinas.

Algunas de las técnicas fisicoquímicas empleadas para la caracterización de los óxidos mixtos se describen a continuación [63].

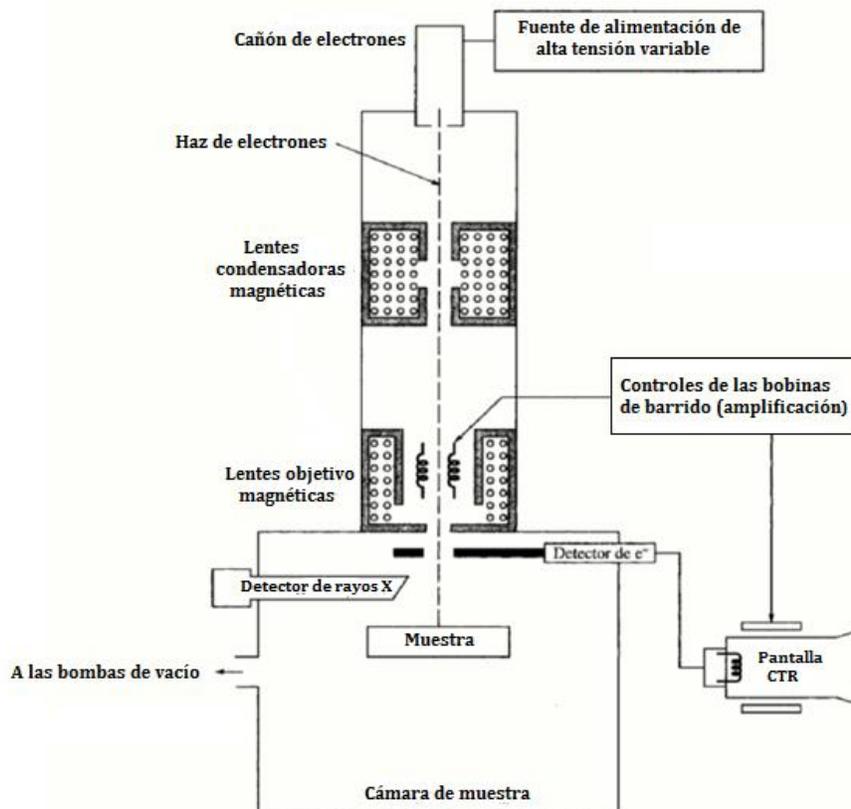
### 3.3.1 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de materiales sólidos, ya que proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Esto debido a su alta resolución, así como la apariencia tridimensional que da a la imagen de la muestra, lo último como resultado de la profundidad de su foco.

La gran profundidad del campo disponible del SEM hace posible la observación tridimensional de objetos utilizando la estereoscopia, lo cual es importante debido a que muchas estructuras metálicas, polímeros y cerámicos, además de todas las estructuras biológicas son morfológicamente muy heterogéneas, por lo que deben ser

examinadas en un espesor determinado, y hacerlo en un plano específico. Las imágenes tridimensionales permiten que diferentes características morfológicas puedan ser interrelacionadas y medidas de una forma y medidas de una forma definitiva [22][52].

Los componentes básicos del microscopio SEM son el sistema de lentes, el cañón de electrones, los detectores de electrones, monitores de imagen y fotografía, y la electrónica asociada a ellos. La Figura 3.8 muestra el esquema de un instrumento combinado que es un SEM y a la vez un analizador de dispersión de energía de rayos X (EDAX, por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-Ray Analysis*). En la espectroscopia de energía, la señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en el espécimen. El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra implica medir muy precisamente las longitudes de onda o energías y las correspondientes intensidades.



**Figura 3.8** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Para poder usar esta técnica se deben preparar las muestras de forma que sean lo más conductoras posibles, para permitir la libre circulación de los electrones a tierra, permitiendo minimizar los problemas asociados a la acumulación de carga. Las muestras no conductoras necesitan ser recubiertas por una superficie conductora para evitar que se carguen eléctricamente y se dañen debido a la radiación.

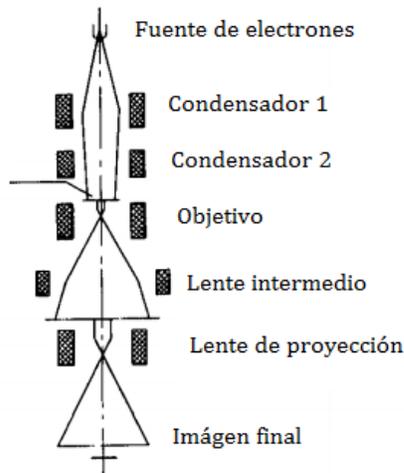
El empleo de esta técnica en el presente análisis nos permitirá determinar la morfología de los óxidos mixtos, así como la composición para cada uno de ellos, es decir, qué porcentaje atómico de cada elemento se encuentra en la muestra, permitiendo saber qué tanto se acerca a la composición teórica.

### 3.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad, el esquema del TEM se muestra en la Figura 3.9. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas revelan sus características morfológicas y estructurales. La microscopía electrónica se configura como una técnica capaz de resolver estructuras a nivel atómico y de hecho ya comienza a ser clásicas las observaciones llevadas a cabo estos últimos años, en las que ha sido posible discernir los átomos e iones integrantes de ciertas redes cristalinas.

Aunque esta técnica ha encontrado su máxima expresión en la observación de materiales biológicos, su papel en el estudio de estructuras de materiales tecnológicos es considerado indispensable hoy en día. Los metales, cerámicos y polímeros han sido explorados con el microscopio electrónico como único medio para conocer la relación entre la morfología y la estructura a nivel atómico o molecular. La difracción de electrones se erige por otra parte como técnica insustituible en el análisis estructural de muestras microscópicas de estos materiales.

Microscopio electrónico de transmisión



**Figura 3.9** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión.

El sistema central del microscopio electrónico incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco. El equipo eléctrico que suministra la corriente necesaria se halla generalmente situado a una cierta distancia para evitar la interferencia de los campos magnéticos dispersados. La mayoría de los microscopios están equipados con dispositivos de seguridad que no permiten conectar el filamento de alto voltaje hasta que no se ha conseguido el vacío apropiado. Las lentes magnéticas del microscopio electrónico están formadas por imanes en forma de herradura. El imán puede ser permanente o de tipo electromagnético. Variando la potencia de la corriente a la lente se consigue el efecto de variar la distancia focal de la lente continuamente, lo cual es muy similar al sistema de *zoom*.

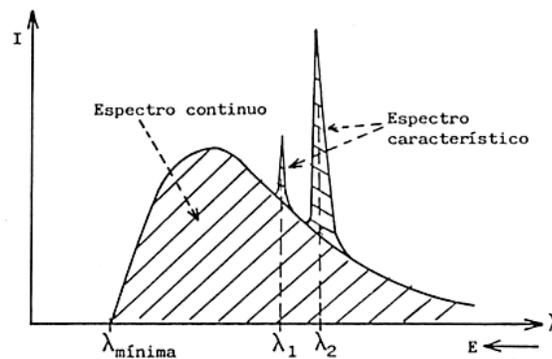
Existen diferentes modos para la formación de la imagen en un microscopio de transmisión, si la imagen es formada a partir de un haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces se obtiene una imagen sobre fondo claro, en cambio, si se utilizan los electrones dispersados para formar la imagen se trata de una imagen con fondo oscuro. Por lo anterior, las dos técnicas se definen como formación en campo claro y en campo oscuro respectivamente, donde la primera es la más utilizada [62] [64] [65].

Por esta técnica puede ser determinada la morfología de las partículas de óxido mixto, además se empleará para obtener el tamaño de partícula promedio.

### 3.3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la técnica más utilizada para la identificación de especies cristalinas, determinación de estructuras, entre otros. La producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula de masa pequeña y con gran energía cinética choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se invierte en la producción de rayos X. Las partículas más empleadas para esto son los electrones, y el dispositivo más empleado es el tubo de rayos X.

El espectro de rayos X emitido por los tubos está constituido por radiaciones de diferentes longitudes de onda que se extienden de forma continua en un amplio intervalo espectral, y superpuestas a éstas aparecen máximos de intensidad que corresponden a las líneas características de los rayos X de los elementos que forman el ánodo. Esto se puede observar en la Figura 3.10.



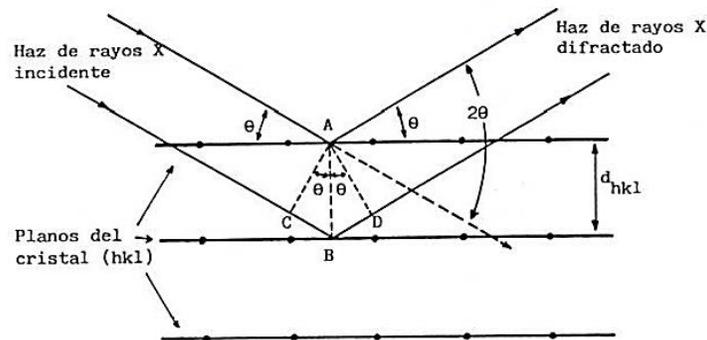
**Figura 3.10** Espectro de rayos X emitido por un tubo de rayos X.

La posición de la longitud de onda mínima solo depende de la diferencia de potencial aplicada al tubo, mientras que la intensidad total solo depende de la diferencia de potencial y de la intensidad de la corriente aplicada. Espectro característico: la posición de sus distintos máximos de intensidad solo dependen del elemento que forma el ánodo

del tubo; su intensidad también depende de la diferencia de potencial y la intensidad de corriente aplicadas.

Entonces, la técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido objeto de estudio. Al producirse la dispersión dan lugar a interferencias entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal de acuerdo con la Ley de Bragg.

Dicha ley postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa del átomo de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada, este fenómeno ocurre con todas las capas hasta la zona más profunda. Por ello es considerada una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal, es la difracción del haz. La explicación gráfica de la Ley de Bragg se muestra en la Figura 3.11



**Figura 3.11** Difracción de rayos X provocados por los planos de un cristal.

Cuando los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl) y son difractados en un ángulo  $\theta$ . Las ondas difractadas producirán una intensidad máxima si ambos llegan a la fase del detector, es decir, si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud

de onda de los rayos X empleados ( $n\lambda$ ) donde  $n$  representa a un número entero. Además, de la misma figura observamos que la diferencia del recorrido de las dos ondas es  $2d\sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia entre los dos planos de la familia con los índices de Miller. Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva, como se mencionó con anterioridad, se escriben en la ecuación (3.2), conocida como la ecuación de Bragg.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.2)$$

El método de polvo cristalino es el método más general, y sus aplicaciones son muy variadas como: la identificación de sustancias cristalinas, así como el análisis cuantitativo de éstas, el estudio de soluciones sólidas metálicas, estudio de texturas, determinación del tamaño de los cristalitas, determinación de coeficientes de dilatación térmica, estudios de compuestos y reacciones a alta y baja temperatura, entre otros. Además este método también es utilizado para aplicaciones específicamente cristalográficas, como asignación de índices de reflexión y determinación de parámetros de la celdilla, en algunos casos sencillos conducen a la resolución de la estructura cristalina. La identificación de especies a partir de su figura de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de las líneas en términos de  $\theta$  ó  $2\theta$  y de sus intensidades relativas [15].

---

*Capítulo 4: Metodología  
experimental*

---

## 4. Metodología experimental

### 4.1 Introducción

En esta sección se describen los métodos de síntesis de los materiales estudiados con características catalizador/soporte, los tratamientos a los cuales fueron sometidos, las condiciones electroquímicas de evaluación de su desempeño, los parámetros empleados en su caracterización fisicoquímica, así como los diferentes equipos empleados.

### 4.2 Síntesis de los materiales Ir-Sn-Sb-O

Los materiales se obtuvieron por la técnica de descomposición térmica. Se preparó una solución 0.125 M de  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SbCl}_3$  (Aldrich) en etanol puro. Las proporciones de los precursores fueron calculados en base porcentaje atómico, correspondiendo a (1) 10 % Ir, 85 % Sn y 5 % Sb; (2) 20 % Ir, 76 % Sn y 4 % Sb; (3) 30 % Ir, 66.5 % Sn y 3.5 % Sb y finalmente (4) 40 % Ir, 57 % Sn y 3 % Sb. La solución fue colocada en baño térmico, manteniendo la temperatura de 50 °C por un periodo de 2 horas manteniendo el sistema bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$ . Posteriormente el solvente fue evaporado a una temperatura de 60 °C por un periodo de 12 horas. El tratamiento siguiente fue el calcinado a 450 °C por 30 minutos. El catalizador obtenido fue lavado 3 veces con agua desionizada caliente y secado a 80 °C por 12 horas. El material sintetizado por este método se denotará Ir-Sn-Sb-O (x), donde x representa el porcentaje atómico teórico de Ir (10, 20, 30 ó 40 %) empleado en la síntesis del material.

Bajo las mismas condiciones, se preparó un material empleando solo como compuesto precursor  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , es decir, se preparó una solución 0.125 M solo con ácido hexacloroirídico y etanol absoluto, esperándose la formación de  $\text{IrO}_2$ , el material obtenido bajo esta condición se denotará como Ir-O dado que la relación entre oxígeno e iridio no fue estudiada.

De igual manera, se preparó un material empleando la concentración 0.125 M de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SbCl}_3$ , las porcentajes atómicos de estos fueron 95 % at. para  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 5 % para el  $\text{SbCl}_3$ . Este compuesto se denotará Sn-Sb-O. Este material se usará solo para comparación de conductividad.

### 4.3 Caracterización fisicoquímica

Se realizaron microscopias electrónicas de barrido empleando un microscopio de emisión de campo (JSM-7401F) operando a 2 kV y a 4 kV para los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), con la finalidad de hacer un estudio preliminar de tamaño de partícula para ambos materiales. Así también se realizó el correspondiente análisis EDAX acoplado al SEM con el fin de analizar la composición atómica de los elementos de interés (Ir, Sn y Sb) y hacer comparación con la composición teórica colocada en la síntesis.

Fue realizado también un análisis por microscopía electrónica de transmisión con la finalidad de observar con más detalle la morfología de las partículas obtenidas, así como corroborar el tamaño que éstas tienen. Con HR-TEM se analizará la distancia interplanar de las especies analizadas. El equipo empleado fue un Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo, JEM-2200FS.

Las fases de los materiales obtenidos, así como el tamaño de partícula se corroboraron con difracción de rayos-X en un difractómetro Bruker AXS (D8 Advance) usando radiación Cu K $\alpha$  y un ángulo de incidencia de 0.04° s<sup>-1</sup> en un rango de ángulo de Bragg de 0°- 150°.

La conductividad de diferentes materiales en polvo fue medida con la técnica de cuatro puntas, empleando un miliohómetro Agilent 4338B, manteniendo una presión constante en de compactación de 100 kPa para ello se empleó una prensa Carver. El dispositivo tenía un volumen constante de 0.010 mL. El diámetro de los alambres utilizados es de 0.007 cm, la distancia de separación entre los alambres es de 0.25 cm. La lista de los materiales analizados, así como la masa empleada para cada uno en la medición se muestra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1** Soportes y catalizadores empleados para medición de conductividad.

Material	Masa (mg)
<i>Pt</i>	75
<i>SnO<sub>2</sub></i>	24
<i>Carbón Vulcan XC72</i>	20
<i>ATO, precipitación coloidal</i>	40
<i>Sn-Sb-O</i>	40
<i>Ir-O</i>	40
<i>Ir-Sn-Sb-O (10)</i>	40
<i>Ir-Sn-Sb-O (20)</i>	40
<i>Ir-Sn-Sb-O (30)</i>	40
<i>Ir-Sn-Sb-O (40)</i>	40

La resistividad de los materiales ( $\rho / \Omega\text{cm}$ ) se calculó a partir de la ecuación (4.1), dicha ecuación involucra algunos parámetros de la celda, como el área de contacto con polvo (obtenida a partir del área transversal de los electrodos) y la distancia de separación de los electrodos.

$$\rho = RAL^{-1} \quad (4.1)$$

Así mismo, la conductividad de los materiales está definida como el inverso de la resistividad, lo cual se representa por la Ecuación 4.2.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4.2)$$

#### 4.4 Caracterización electroquímica.

Para los estudios electroquímicos fue empleada una celda de vidrio de tres electrodos, empleando como electrolito soporte una solución 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada con N<sub>2</sub>, el electrodo de referencia utilizado fue un electrodo de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sat. (0.640 V vs NHE), el cual se colocó en un compartimiento a parte y fue conectado a la celda mediante un capilar de Luggin, como contra electrodo una malla de platino. Como electrodos de trabajo se emplearon electrodos de carbón vítreo (ECV) con un área de 0.04909 cm<sup>2</sup>, con un depósito de tinta catalítica. La tinta catalítica fue preparada

mezclado de 3 mg del material sintetizado por descomposición térmica (Ir-O o Ir-Sn-Sb-O), 10  $\mu\text{L}$  de Nafion  $\text{\textcircled{R}}$  (5 wt%, Aldrich) y 60  $\mu\text{L}$  de etanol grado espectroscópico. Esta mezcla fue colocada en un baño ultrasónico por un periodo de 1 hora, con el fin de obtener una buena dispersión de las nanopartículas en la suspensión. Una alícuota de 1.5  $\mu\text{L}$  fue colocada en la superficie pulida y limpia del electrodo de carbón vítreo, posterior a esto, se colocó el electrodo en la estufa a una temperatura de 50  $^{\circ}\text{C}$  por un periodo de 30 minutos con el fin de evaporar el solvente. Con el fin de comparar el desempeño de los catalizadores sintetizados por descomposición térmica, se prepararon tintas catalíticas de  $\text{IrO}_2$  soportado en carbón vulcan CV y ATO, denotadas  $\text{IrO}_2/\text{CV}$  e  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  respectivamente. Estas tintas catalíticas fueron preparadas colocando 1.5 mg del catalizador y 1.5 mg del soporte, 10  $\mu\text{L}$  de Nafion  $\text{\textcircled{R}}$  y 60  $\mu\text{L}$  de etanol en un molino de bolas (FRITSCH/PULVERISETTE 23) por un periodo de 30 minutos. En la Tabla 4.2 se muestra la composición de las tintas empleadas para la caracterización de los materiales sintetizados por descomposición térmica. En ella se muestra la masa del óxido mixto empleado, así como el volumen de etano y Nafion $\text{\textcircled{R}}$  utilizada, para su posterior dispersión. Además se muestra la composición de las tintas empleadas para las mezclas mecánicas catalizador/soporte.

**Tabla 4.2** Composición las tintas catalíticas empleadas para caracterización en media celda.

<b>Catalizador empleado</b>	<b>Catalizador /mg</b>	<b>Soporte /mg ATO</b>	<b>Soporte /mg Carbón vulcan</b>	<b>Nafion<math>\text{\textcircled{R}}</math> 5 wt % /<math>\mu\text{L}</math></b>	<b>Etanol /<math>\mu\text{L}</math></b>
Ir-O	3	—	—	30	60
Ir-Sn-Sb-O (10)	3	—	—	30	60
Ir-Sn-Sb-O (20)	3	—	—	30	60
Ir-Sn-Sb-O (30)	3	—	—	30	60
Ir-Sn-Sb-O (40)	3	—	—	30	60
$\text{IrO}_2$	3	3	—	60	120
$\text{IrO}_2$	3	—	3	60	120

La voltamperometría cíclica (CV) se realizó con la finalidad de obtener el perfil electroquímico de los materiales sintetizados por descomposición térmica, empleando una ventana de potencial desde -0.6 V a 0.8 V con respecto al electrodo de referencia,

empleando una velocidad de barrido de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Para calcular la capacitancia de dichos materiales se realizaron CV a diferentes velocidades de barrido, empleando una velocidad inicial de  $10 \text{ mVs}^{-1}$  hasta  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , utilizando un incremento de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . Para evaluar la cinética de la OER en los materiales catalizador/soporte se empleó voltamperometría de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$  en dirección anódica desde  $0.5 \text{ V}$  a  $1 \text{ V}$ . Con el fin de evitar la formación de cavidades de  $\text{O}_2$  sobre la superficie del electrodo, éste se mantuvo a una velocidad de rotación de  $1000 \text{ rpm}$ . Además se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en modo potencioestático a  $1.49 \text{ V}$  vs NHE, con una amplitud de corriente alterna de  $10 \text{ mV}$  en un rango de frecuencia de  $100 \text{ kHz}$  a  $100 \text{ mHz}$ . Finalmente, la estabilidad del material fue analizada mediante cronoamperometría (CA), obteniendo datos de corriente en función del tiempo durante  $25\,000 \text{ s}$  a un potencial constante de  $1.55 \text{ V}$  vs NHE. Todas las pruebas electroquímicas se realizaron empleando un potencioestato/galvanostato (EG&G, PAR Versastat 3). Además se utilizó un rotor de precisión (PINE MSR) para controlar la velocidad de rotación. Todos los potenciales del electrodo fueron referenciados al electrodo normal de hidrógeno, y la corriente fue normalizada al área del electrodo.

#### 4.5 Caracterización en monocelda

La actividad electrocatalítica del material Ir-Sn-Sb-O (40), el cuál presentó el mejor desempeño en media celda, fue evaluada en una monocelda PEMWE. El área activa de la monocelda fue  $9 \text{ cm}^2$ . Se construyeron dos ensambles, para lo cual se empleó como electrolito sólido una membrana Nafion® NR-212, el cátodo consistió en una mezcla Pt/C y como ánodo el óxido mixto previamente descrito. Con el fin de comparar el desempeño del material Ir-Sn-Sb-O (40) se construyó un ensamble empleando  $\text{IrO}_2$  comercial del lado del ánodo. Las proporciones de Nafion® y catalizador en la formulación de la tinta para el ánodo se muestra en Tabla 4.3. Los ensambles fueron preparados usando una metodología desarrollada en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), Cuernavaca, México. La activación de los electrocatalizadores se realizaron a  $2.5 \text{ V}$  por un periodo de  $1 \text{ h}$ , manteniendo un flujo de alimentación de agua desionizada de  $7.5 \text{ mLs}^{-1}$ . Las curvas de polarización se realizaron a dos temperaturas,

25 °C y a 70 °C, desde 0 V hasta 2.5 V. Con esto puede ser obtenido el flujo de hidrógeno húmedo obtenido.

**Tabla 4.3** Composición de la tinta catalítica empleada en el ánodo.

Ensamble	Catalizador empelado en el ánodo	Catalizador /mg	Nafion® 5 wt % /μL
EME1	Ir-Sn-Sb-O (40)	25	905
EME2	Ir-Sn-Sb-O (40)	25	250
EME3	IrO <sub>2</sub>	25	905

---

*Capítulo 5: Resultados de la  
caracterización de los  
materiales Ir-Sn-Sb-O*

---

## 5. Resultados de la caracterización de los materiales Ir-Sn-Sb-O

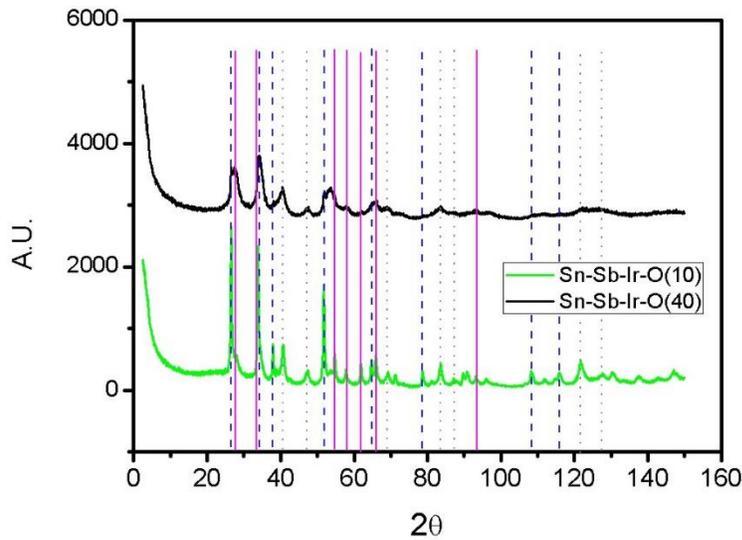
### 5.1 Caracterización fisicoquímica

La composición y la morfología de los materiales fue analizada por diferentes técnicas, como XRD, SEM y TEM. También se midió la resistividad para todos los materiales Ir-Sn-Sb-O y fue comparada con la conductividad de algunos de los soportes más comunes.

#### 5.1.1 Difracción de rayos-X

Se realizó análisis de difracción de rayos X para los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), los resultados de dicho análisis se observan en la Figura 5.1. En el patrón de difracción de rayos X se observa que ambos materiales sintetizados consisten en una mezcla de fases, correspondientes a óxidos metálicos de estaño e iridio. Los picos característicos del SnO<sub>2</sub> se muestran en la Figura 5.1 mediante la línea segmentada ( $2\theta = 26.6^\circ, 33.9^\circ, 37.9^\circ, 51.8^\circ, 65.9^\circ, 108.3^\circ$  y  $116^\circ$ , de acuerdo a JCPDS 41-1445), se observa la presencia de dicho óxido en ambos materiales. También se muestran las señales características del IrO<sub>2</sub> ( $2\theta = 28^\circ, 34.7^\circ, 40^\circ, 54^\circ, 57.9^\circ, 66^\circ$  y  $93.6^\circ$ , acuerdo a JCPDS 15-0870) mediante la línea sólida, se observa que algunas de las señales de este óxido se encuentran cercanos a los del SnO<sub>2</sub>, provocando un ensanchamiento del pico debido al traslape de las señales. Adicionalmente se observa la presencia de iridio metálico ( $2\theta = 40.7^\circ, 47.3^\circ, 69.1^\circ, 83.4^\circ, 88^\circ, 121.9^\circ$  y  $127.6^\circ$ , acuerdo a JCPDS 46-1044).

De acuerdo a la intensidad de los picos, la cantidad de IrO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> es similar para el material Ir-Sn-Sb-O (40), así también se observa que la cantidad de SnO<sub>2</sub> es mayor que el IrO<sub>2</sub> e Ir metálico en el material Ir-Sn-Sb-O (10), en este caso se producen picos de intensidad más nítidos debido al SnO<sub>2</sub>. Adicionalmente se percibe que la cantidad relativa del Ir metálico se encuentra en mayor proporción en el material Ir-Sn-Sb-O (40) que en el material Ir-Sn-Sb-O (10), sugiriendo que la cantidad del H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> empleado como precursor en la síntesis es un factor crítico en la distribución de las fases obtenidas para los materiales Ir-Sn-Sb-O.



**Figura 5.1** Patrones de difracción de rayos-X para los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), las líneas verticales representan las fases presentes en el óxido mixto, SnO<sub>2</sub> (línea segmentada), IrO<sub>2</sub> (línea sólida) e Ir (línea punteada).

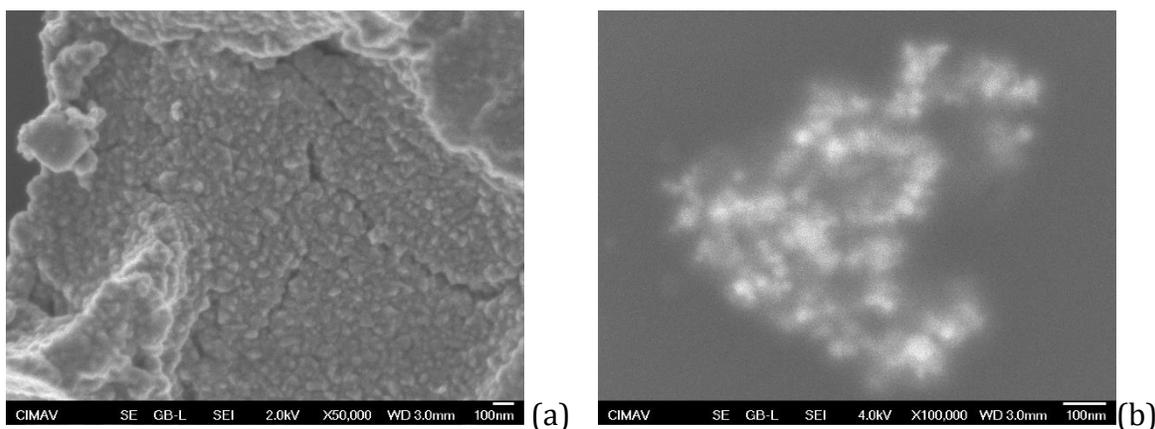
El tamaño de partícula de ambos materiales fue obtenido utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación (5.1)), donde  $D_{hkl}$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente,  $L$  es el ancho de la altura media pico más intenso,  $\theta$  es la posición del pico en el plano y por último,  $K$  es una constante de proporcionalidad (constante de Scherrer) cuyo valor depende de la forma de determinar el ancho de la altura media del pico más intenso, de la forma del cristal y de la distribución del tamaño de partícula. El valor de  $K$  actualmente varía de 0.62 a 2.08. Toma un valor de 0.94 para cristales esféricos con simetría cúbica, empleando el ancho completo a la altura media del máximo (FWHM por sus siglas en inglés Full Width at Half Maximum).

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (5.1)$$

Para el material Ir-Sn-Sb-O (10) se calculó un tamaño de partícula de entre 1 nm y 2 nm. Por otra parte el tamaño de partícula obtenido para el material Ir-Sn-Sb-O (40) fue de 6 nm a 10 nm [20–24].

### 5.1.2 Microscopia electrónica de barrido

Los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40) fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido. En la Figura 5.2 a) se muestra la micrografía SEM para el material Ir-Sn-Sb-O (10) y en la Figura 5.2 b) se presenta la micrografía SEM para el material Ir-Sn-Sb-O (40). En ambas figuras se aprecia que los dos materiales se componen de partículas semiesféricas de tamaño nanométrico las cuales se encuentran aglomeradas en cúmulos de tamaño micrométrico. En este tipo de micrografías es difícil observar las nanopartículas debido a la resolución de la imagen, por ello, el tamaño de partícula fue resuelto mediante microscopia electrónica de transmisión.

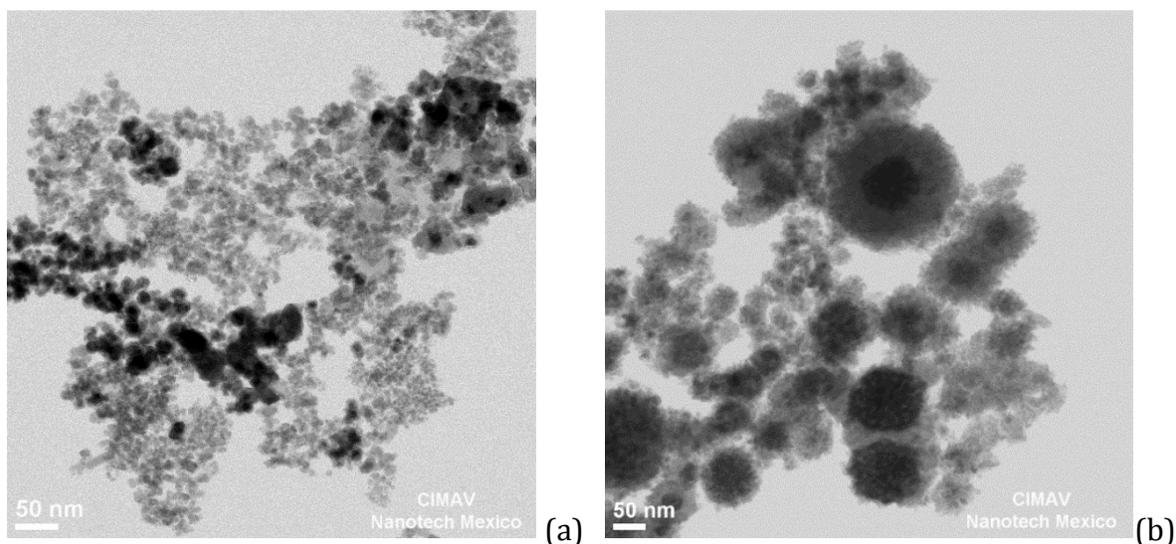


**Figura 5.2** Imágenes de SEM para los materiales a) Ir-Sn-Sb-O (10) y b) Ir-Sn-Sb-O (40).

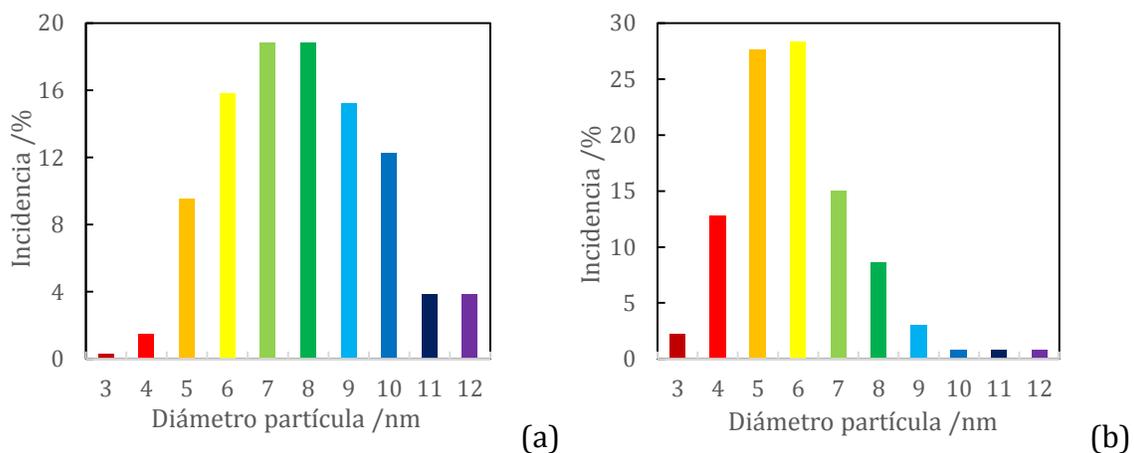
### 5.1.3 Microscopia electrónica de transmisión

Con la finalidad de obtener una mejor resolución en las microscopias de los materiales obtenidos, se realizó microscopia TEM para los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), los cuales se muestran en la Figura 5.3a) y en la Figura 5.3b) respectivamente. Se puede apreciar que en la micrografía para el material Ir-Sn-Sb-O (10) las partículas se observa que las partículas se encuentran en aglomerados de menor tamaño que en el caso del material que para el material Ir-Sn-Sb-O (40), en el que se observa un aglomerado de mayor tamaño, dificultando la distinción de las nanopartículas. Para el primer material el tamaño de partícula oscila entre los 3 nm- 12 nm, la distribución del

tamaño de partícula es variado, obteniendo similares porcentajes entre los tamaños de 6 nm a 9 nm. En el caso del segundo material el tamaño de partícula se encuentra en un rango de 3 nm- 12 nm, se observan similares porcentajes de incidencia en diferentes tamaños de partícula, es decir que el tamaño de partícula no se obtiene de forma uniforme, no obstante se obtienen máximos en 5 nm y 6 nm.



**Figura 5.3** Imágenes de TEM para los materiales a) Ir-Sn-Sb-O (10) y b) Ir-Sn-Sb-O (40).

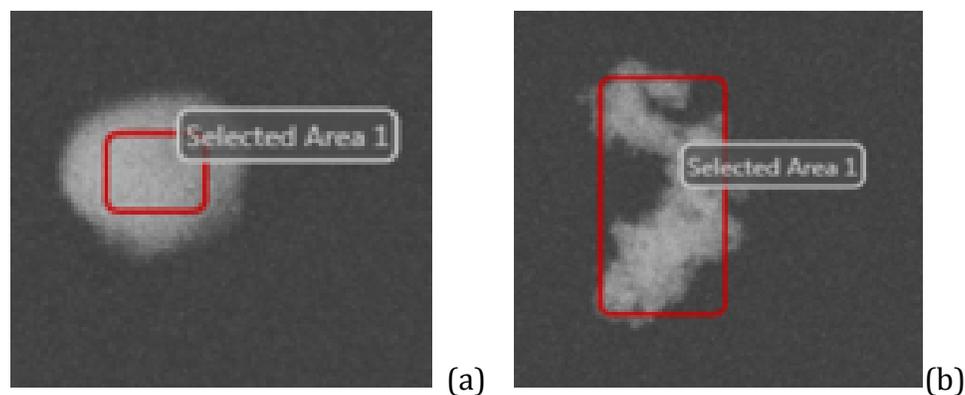


**Figura 5.4** Análisis de distribución de tamaño de partícula de los óxidos mixtos obtenidos a partir de la las imágenes de TEM (a) Figura 5.3 (a) y (b) Figura 5.3 (b).

En la Figura 5.4 se pueden apreciar los histogramas de la distribución del tamaño de partícula. Para construir estos histogramas fueron contadas 500 partículas en cada micrografía. Ambos materiales tienen un tamaño de partícula similar, esto es lo esperado, debido a que el tratamiento térmico realizado en ambos materiales fue el mismo. Si se incrementara el tiempo de calcinado, se esperaría que incrementara el tamaño de partícula para ambos materiales.

#### 5.1.4 Análisis de energía de dispersión de rayos-X

El análisis de composición atómica de los metales presentes en los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40) se realizó mediante un analizador de energía dispersiva acoplado al microscopio de emisión de campo JSM-7401F (SEM). En la Figura 5.5 se señala en cada una de las micrografías las áreas específicas donde se realizó el análisis de composición atómica.



**Figura 5.5** Áreas seleccionadas para análisis EDAX para (a) Ir-Sn-Sb-O (10) y (b) Ir-Sn-Sb-O (40).

En la Tabla 5.1 se muestra el porcentaje atómico para cada una de las muestras, obtenido a partir de las micrografías, así como el porcentaje teórico empelado en la síntesis. De acuerdo a ella, la composición atómica de los óxidos mixtos obtenidos es similar a la estequiometría propuesta en el paso de síntesis. Cabe resaltar que en algunas regiones analizadas para ambos materiales, la distribución de los metales era diferente al porcentaje teórico, por ejemplo, en algunas zonas analizadas no se observó presencia de Sb, mostrando una distribución heterogénea de los metales, además esto

podría indicar que el material no se encuentra dopado en algunas zonas. Las mayores desviaciones se encontraron para el Ir, donde en algunos casos llegó a representar en 90 at. % del área analizada esto podía significar que la actividad electrocatalítica del material dependerá del porcentaje de iridio total en la muestra.

**Tabla 5.1** Composición atómica obtenida mediante EDAX para los óxidos mixtos. Composición atómica esperada de acuerdo a la síntesis.

Material	Análisis EDAX			Porcentaje atómico teórico		
	% at. Ir	% at. Sn	% at. Sb	% at. Ir	% at. Sn	% at. Sb
<i>Ir-Sn-Sb-O (10)</i>	10.7	85.3	4.1	10	85.5	4.5
<i>Ir-Sn-Sb-O (40)</i>	45	49.4	5.6	40	57	3

### 5.1.5 Conductividad

Se midió la conductividad de diferentes materiales por la técnica de cuatro puntas, se empleó como referencia el Pt, el valor de la resistividad obtenida para el Pt mediante esta técnica fue de 3.40  $\mu\Omega\text{cm}$ , la cual se encuentra en el mismo orden de magnitud comparada con la resistividad teórica (10.6  $\mu\Omega\text{cm}$ ) [66]. La cercanía entre los valores obtenidos para la resistividad del platino, muestra que con la técnica de cuatro puntas empleada el valor de la conductividad obtenida para los óxidos mixtos es admitido. La conductividad obtenida para los diferentes materiales se muestra en la Tabla 5.2.

La conductividad de los soportes típicos como lo es el ATO sintetizado por coprecipitación y el carbón vulcan, además del óxido de estaño comercial muestran una conductividad en el mismo orden de magnitud a lo reportado (0.295  $\text{Scm}^{-1}$ , 21.6  $\text{Scm}^{-1}$  y 0.0017  $\text{Scm}^{-1}$ , respectivamente) [67]. A diferencia del material Sn-Sb-O, donde se observa un aumento en veinte veces la conductividad del material sintetizado por coprecipitación.

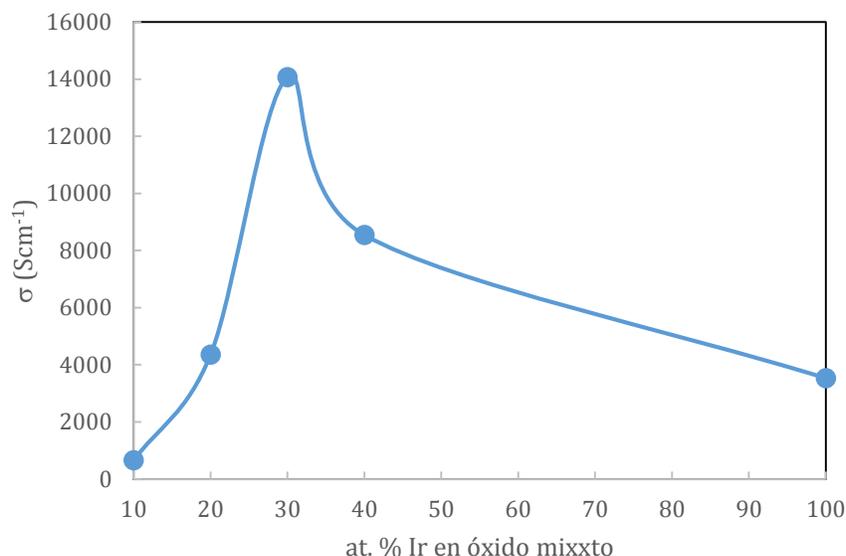
La conductividad de los materiales sintetizados por descomposición térmica que contienen Ir muestran conductividades entre los 700  $\text{Scm}^{-1}$  y 12000  $\text{Scm}^{-1}$ , mostrando una conductividad mucho mayor que en el caso de los soportes, esto sugiere la presencia de Ir metálico en los catalizadores, lo cual está de acuerdo con los resultados

previamente mostrados con la técnica de XRD. La conductividad de los materiales es mayor en el caso de aquellos con mayor contenido de Ir, como en los materiales Ir-Sn-Sb-O (30) e Ir-Sn-Sb-O (40), donde nuevamente se sugiere que el precursor  $H_2IrCl_6$  es un factor determinante en la distribución de las fases en la muestra.

**Tabla 5.2** Conductividad de diferentes materiales obtenidos a partir de la técnica de cuatro puntas.

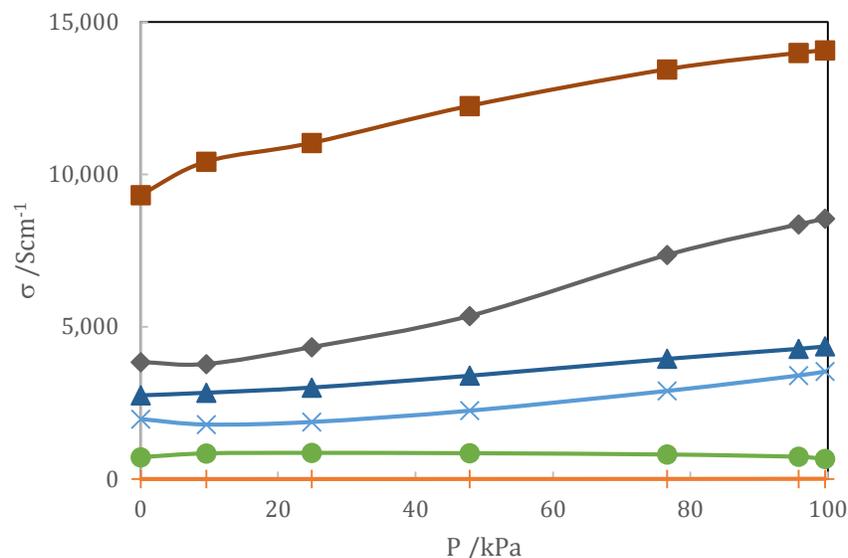
<b>Material</b>	<b><math>\sigma(Scm^{-1})</math></b>
<b>Pt</b>	$2.6 \times 10^5$
<b>SnO<sub>2</sub></b>	0.032
<b>ATO- Coprecipitación</b>	0.31
<b>Sn-Sb-O</b>	5.63
<b>Ir-O</b>	$2.5 \times 10^3$
<b>Ir-Sn-Sb-O (10)</b>	782.43
<b>Ir-Sn-Sb-O (20)</b>	$3.5 \times 10^3$
<b>Ir-Sn-Sb-O (30)</b>	$1.2 \times 10^4$
<b>Ir-Sn-Sb-O (40)</b>	$6 \times 10^3$
<b>Carbón</b>	
<b>Vulcan XC72</b>	74.36

En base a lo anterior, el material más adecuado para su empleo como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM sería aquel con conductividad eléctrica más alta, la cual tiene un valor de  $12073 Scm^{-1}$  y corresponde al material Ir-Sn-Sb-O (30), seguido por el material Ir-Sn-Sb-O (40), no obstante esta es una prueba preliminar, el óxido mixto óptimo como ánodo tendría que verificarse mediante pruebas electroquímicas, como LSV. En la Figura 5.6 se muestra un gráfico de la conductividad en función del porcentaje atómico de iridio teórico presente en el óxido mixto.



**Figura 5.6** Conductividad del óxido mixto en función del porcentaje atómico de Ir teórico.

En la Figura 5.7 se exhibe un gráfico que muestra la conductividad de los materiales obtenidos por la técnica de descomposición térmica en función de la presión. En el caso de Sn-Sb-O se muestra un comportamiento lineal y con pendiente cero, obteniéndose conductividades entre  $4.9 \text{ Scm}^{-1}$  y  $6.8 \text{ Scm}^{-1}$ . Un comportamiento similar se observa para el material Ir-Sn-Sb-O (10), donde las conductividades de los materiales se muestran entre  $720 \text{ Scm}^{-1}$  y  $850 \text{ Scm}^{-1}$ . Es decir, este comportamiento se observa para aquellos materiales con menor contenido de iridio. En los materiales con un mayor porcentaje atómico de iridio, la conductividad de los materiales varía en función de la presión linealmente, no obstante para estos materiales la pendiente es diferente de cero. Así también la conductividad de estos materiales no varía en función de la cantidad de iridio colocada en la etapa de síntesis, así por ejemplo, la conductividad del material Ir-Sn-Sb-O (30) ( $12000 \text{ Scm}^{-1}$  hasta  $14000 \text{ Scm}^{-1}$ ) es mayor que en el caso del material Ir-Sn-Sb-O (40) ( $3800 \text{ Scm}^{-1}$  hasta  $8500 \text{ Scm}^{-1}$ ). Se sugiere que la cantidad de iridio metálico es mayor que en el material Ir-Sn-Sb-O (30). Sin embargo, no hay otra prueba fisicoquímica (como XRD o EDAX) para corroborar esto. La variación de la cantidad de iridio metálico y el óxido de iridio formado se atribuye a que la reacción de descomposición térmica es una reacción no estequiométrica.



**Figura 5.7** Conductividad de los materiales sintetizados mediante descomposición térmica en función de la presión aplicada en la celda, (O) Ir-Sn-Sb-O (10), (Δ) Ir-Sn-Sb-O (20), (■) Ir-Sn-Sb-O (30), (◊) Ir-Sn-Sb-O (40), (×) Ir-O y (+) Sn-Sb-O.

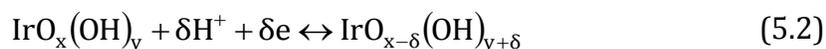
## 5.2 Caracterización electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron en media celda, empleando como electrolito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado con  $\text{N}_2$ , una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de carbón vítreo con depósito de las tintas de diferentes materiales (como se muestra en el Capítulo 4) como electrodo de trabajo, así mismo. Todos los valores de potencial reportados en este trabajo están referenciados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH,  $V = 0$ ).

### 5.2.1 Voltamperometría cíclica

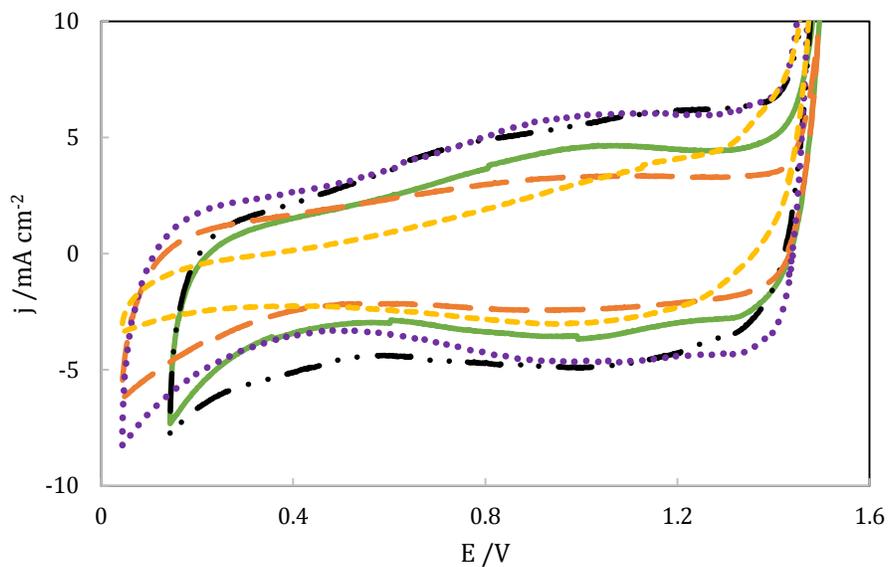
Los materiales Ir-Sn-Sb-O, Ir-O, así como las mezclas mecánicas,  $\text{IrO}_2/\text{CV}$  e  $\text{IrO}_2/\text{ATO}$  fueron evaluados electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica. En la Figura 5.8 se muestran los voltamperogramas cíclicos para los materiales Ir-Sn-Sb-O e Ir-O, en una solución  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturada con  $\text{N}_2$ . Éstos muestran el comportamiento electroquímico típico del óxido de iridio sintetizado bajo esta técnica. Los materiales Ir-Sn-Sb-O muestran voltamperogramas similares, los cuales son representativos del  $\text{IrO}_2$

en medio ácido.[14,30,53,54] En ellos se pueden observar una onda de potencial entre 0.6 V y 1.3 V. Éste comportamiento se puede atribuir a el traslape de señales de dos picos redox, el primero atribuido a la transición Ir(III)/Ir(IV) y el segundo a la transición Ir(IV)/ Ir(V), el primero observado entre 0.5 V - 0.7 V y el segundo a 1.1 V - 1.3 V [14,55,68]. La descripción general de estas reacciones se muestran en la ecuación (5.2) [14, 55, 57, 68, 69].

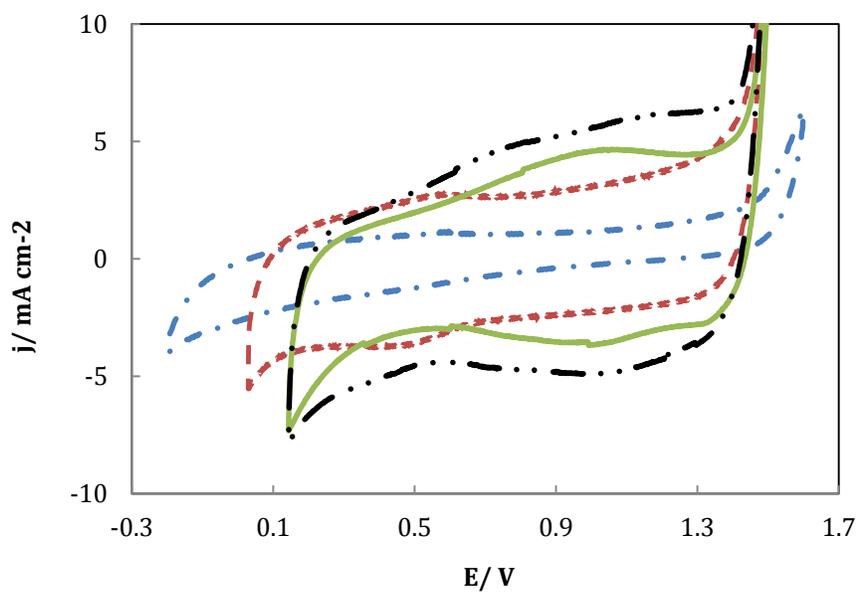


Adicionalmente, es posible que ocurra una oxidación anódica del iridio metálico presente en los materiales, dicha reacción podría estar ocurriendo a 0.93 V, esto conduce a la formación de una fase de óxido diferente [56,59]. En los voltamperogramas cíclicos se pueden observar pequeñas diferencias en las respuestas de los diferentes procesos anteriormente descritos para los diferentes materiales sintetizados por descomposición térmica. Esas divergencias se atribuyen a la variación en la composición de los diferentes materiales o bien a la cantidad de iridio metálico presente.

En la Figura 5.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos para el óxido de iridio soportado, se hace la comparación con los voltamperogramas cíclicos de los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40), los cuales representan los materiales con menor y mayor porcentaje atómico de Ir en la síntesis respectivamente. En el caso del IrO<sub>2</sub> soportado, IrO<sub>2</sub>/CV e IrO<sub>2</sub>/ATO, a diferencia de los óxidos mixtos no presenta ninguna reacción redox asociada al IrO<sub>2</sub>, se sugiere que es debido a la pobre dispersión del material activo sobre el soporte, ya sea en CV o en ATO. En el voltamperograma cíclico del IrO<sub>2</sub>/CV se observa un par de picos redox cerca de 0.45 V, este se relaciona con la reactividad del carbón en medio ácido, en específico al par redox quinona/hidroquinona [77].



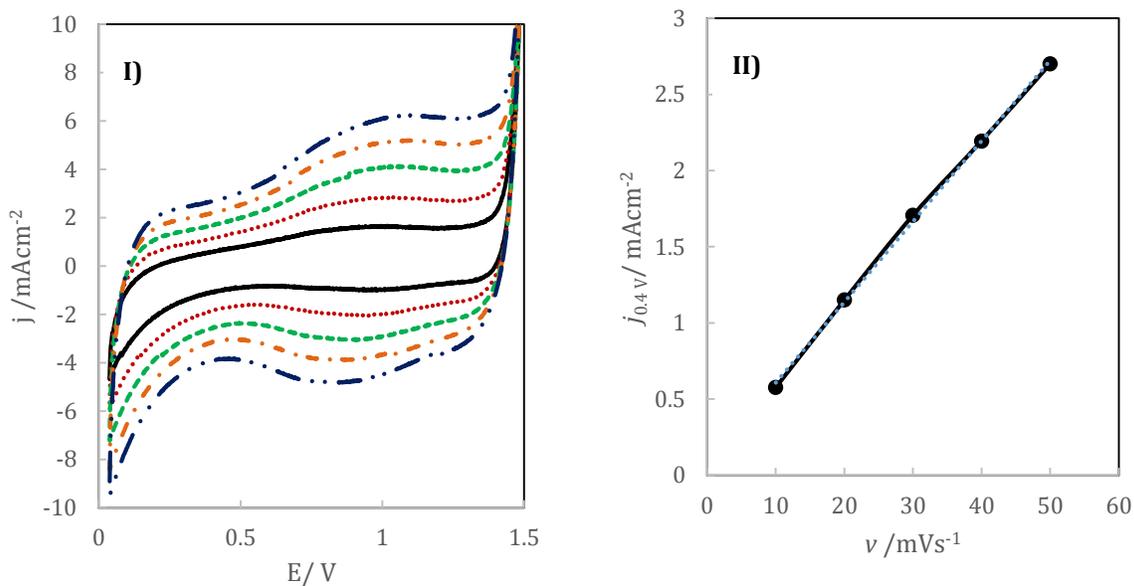
**Figura 5.8** Voltamperometrías cíclicas comparativas entre óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica. Ir-O (---), Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O (20) (---), Ir-Sn-Sb-O(30) (.....), Ir-Sn-Sb-O(40) (-·-·)



**Figura 5.9** Voltamperometrías cíclicas comparativas entre óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica y óxido de iridio soportado. Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O(40) (-·-·), IrO<sub>2</sub>/CV (- - -) e IrO<sub>2</sub>/ATO (-·-·).

El potencial de inicio de la reacción de evolución de ( $E_{OER}$ ) fue primeramente estimado mediante voltamperometría cíclica, observando valores de 1.4 V para Ir-Sn-Sb-O (40), 1.43 V para Ir-Sn-Sb-O (30), 1.45 V en Ir-Sn-Sb-O (20), Ir-Sn-Sb-O (10) e IrO<sub>2</sub>/CV, a 1.48 V para Ir-O y a 1.5 para IrO<sub>2</sub>/ATO. Aquellos materiales deseados para su uso en electrolizadores de agua tipo PEM, serán aquellos con menor  $E_{OER}$ . Todos los materiales sintetizados por descomposición térmica tuvieron un  $E_{OER}$  menor que el IrO<sub>2</sub> soportado en ATO. La disminución en el potencial de inicio para la reacción de evolución de oxígeno de los materiales Ir-Sn-Sb-O se asocia con una alta conductividad eléctrica, atribuida a la presencia de iridio metálico.

Se realizaron voltamperogramas cíclicos para los materiales Ir-Sn-Sb-O e Ir-O a diferentes velocidades de barrido,  $v$ , empleando como intervalo 10 mV<sup>-1</sup> a 50 mVs<sup>-1</sup>, con incrementos de 10 mVs<sup>-1</sup> con la finalidad de obtener la capacitancia de la doble capa ( $C_{dl}$ ). La Influencia de  $v$  en los voltamperograma cíclicos se observa en la Figura 5.10 I) para una muestra representativa (Ir-Sn-Sb-O (10)). La  $C_{dl}$  de la interface óxido/electrolito fue obtenido a partir de la pendiente de esas líneas [31–33].



**Figura 5.10** Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido I) 10 mVs<sup>-1</sup>(—), 20 mVs<sup>-1</sup>(···), 30 mVs<sup>-1</sup>(---), 40 mVs<sup>-1</sup>(-·-·)(e) 50 mVs<sup>-1</sup>(- - - -) para el material Ir-Sn-Sb-O (10). II) Dependencia de la densidad de corriente a 0.4 V en función de la velocidad de barrido.

La capacitancia de la doble capa obtenida para cada uno de los materiales sintetizados por descomposición térmica se muestra en la Tabla 5.3. De acuerdo con los datos obtenidos, la capacitancia de la doble capa es similar entre los materiales Ir-Sn-Sb-O, aquel material con mayor capacitancia es el Ir-Sn-Sb-O (40). Cabe resaltar que, además, aquel material con menor capacitancia es aquel que corresponde con mayor cantidad de Ir (Ir-O).

El valor de la capacitancia de la doble capa, nos da una idea de las especies adsorbidas en la superficie del material [14, 48, 51, 54]. Al potencial al que fue evaluada la capacitancia de la doble capa, solo existe una contribución electroquímica (dado que no hay reacción), la que corresponde a los procesos Farádicos, correspondiente a la formación de los hidróxidos en la superficie del electrodo [2].

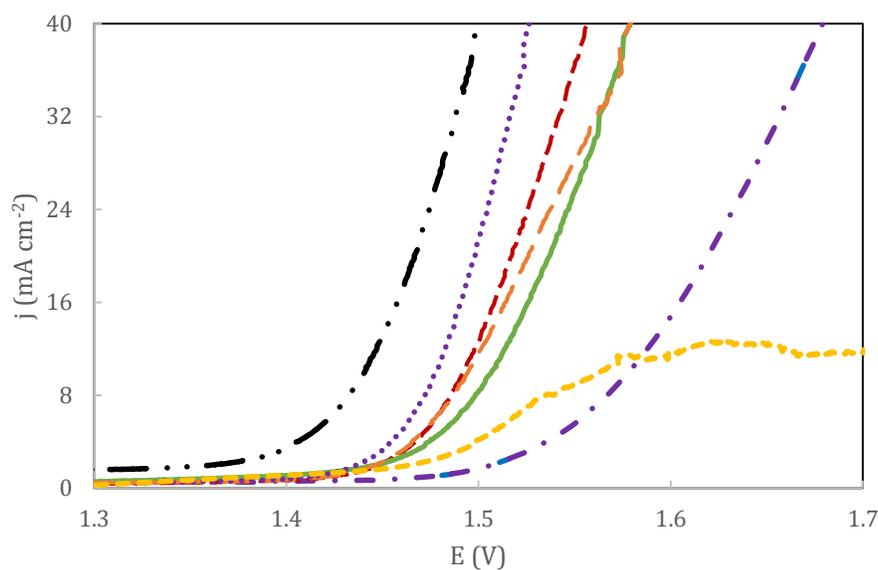
**Tabla 5.3** Capacitancia de la doble capa obtenida por voltamperometría cíclica.

<b>Material</b>	<i>Ir-Sn-Sb-O (10)</i>	<i>Ir-Sn-Sb-O (20)</i>	<i>Ir-Sn-Sb-O (30)</i>	<i>Ir-Sn-Sb-O (40)</i>	<i>Ir-O</i>
<b><math>C_{dl} (mFcm^{-2})</math></b>	51	30	55	72	3

### 5.2.2 Voltamperometría lineal

Las propiedades electroactivas de los materiales Ir-Sn-Sb-O, Ir-O, así como el IrO<sub>2</sub> soportado se evaluaron mediante LSV. Estas pruebas se muestran en la Figura 5.11. El potencial de inicio para la reacción de evolución de oxígeno es observado en 1.39 V para Ir-Sn-Sb-O (40), 1.44 V para Ir-Sn-Sb-O (30), 1.45 V en Ir-Sn-Sb-O (20) y en 1.46 V en Ir-Sn-Sb-O (10). Por lo tanto, estos resultados coinciden con aquellos obtenidos voltamperometría cíclica. Así, el material con mayor actividad electrocatalítica es el Ir-Sn-Sb-O (40). Por otro lado para el material Ir-O la E<sub>OER</sub> inicia en 1.48 V. En el IrO<sub>2</sub> soportado en CV y ATO, el E<sub>OER</sub> comienza en 1.45 V y 1.52 V respectivamente. Los sobrepotenciales de inicio para la OER en el material Ir-Sn-Sb-O (40) decrece en 60 mV y 130 mV comparado con la mezcla mecánica de IrO<sub>2</sub>/CV e IrO<sub>2</sub>/ATO respectivamente. También se observa una disminución en el sobrepotencial en Ir-Sn-Sb-O (30) con respecto a IrO<sub>2</sub>/CV e IrO<sub>2</sub>/ATO, 10 mV y 80 mV respectivamente. En Ir-Sn-Sb-O (20) se

observa un  $E_{OER}$  similar al obtenido en la mezcla mecánica  $IrO_2/CV$  y al igual que los materiales anteriores, se observa un menor sobrepotencial que el óxido de iridio soportado en ATO. En el material con Ir-Sn-Sb-O (10), el sobrepotencial incrementa con respecto al  $IrO_2$  soportado en carbón vulcan en 10 mV. En Ir-O el  $E_{OER}$  comienza en 1.48 V. En este material, la pendiente de la curva decrece significativamente a altos sobrepotenciales, esto se atribuye al desprendimiento de la capa catalítica de la superficie del electrodo de carbón.

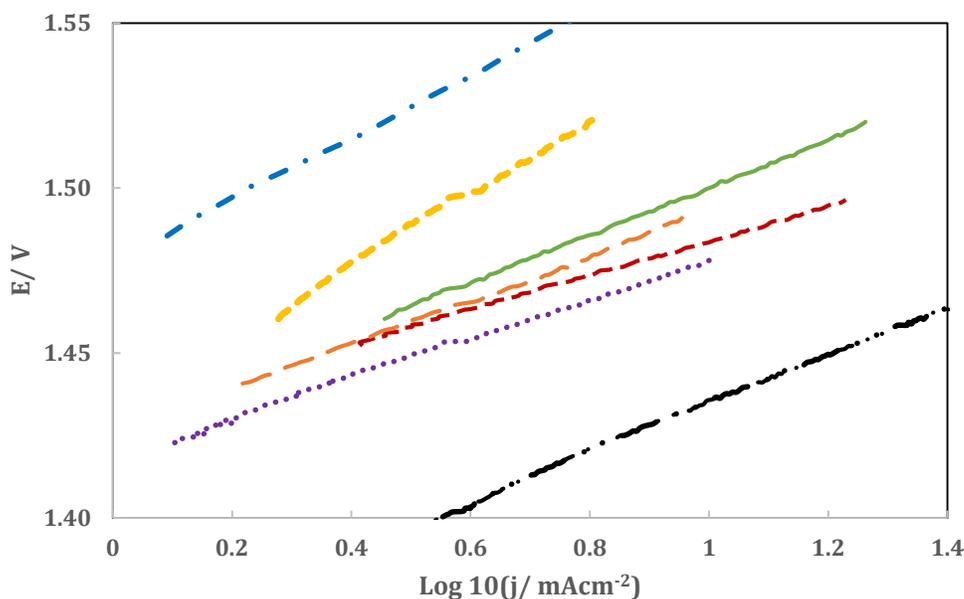


**Figura 5.11** Voltamperometría de barrido lineal de los catalizadores sintetizados, así como del óxido de iridio soportado. Ir-O (---), Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O(20) (---), Ir-Sn-Sb-O(30) (····), Ir-Sn-Sb-O(40) (- · - ·)  $IrO_2/CV$  (- - -) e  $IrO_2/ATO$  (- · - ·).

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos para la OER, se obtuvieron los diagramas de Tafel después de la corrección por caída óhmica de los voltamperogramas lineales, esto se muestra en la Figura 5.12. Dicha corrección se realizó extrayendo el producto  $IR_s$  al potencial aplicado, donde  $R_s$  representa la resistencia a la solución obtenida a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica. Las pendientes de Tafel (b) fueron obtenidas a partir de la ecuación de Tafel. La corriente de intercambio ( $j_0$ ) y el coeficiente de transferencia anódico ( $\alpha$ ) también fueron calculados a partir del análisis de Tafel. Para los materiales Ir-Sn-Sb-O las pendientes de Tafel fueron cercanas a 60

mVdec<sup>-1</sup>, 73 mVdec<sup>-1</sup> para el Ir-Sn-Sb-O (40) y 75 mVdec<sup>-1</sup> para Ir-Sn-Sb-O (10), que son los materiales con mayor y menor contenido de Ir, el valor para cada pendiente de Tafel es consistente con lo reportado en [46,53], así también para el IrO<sub>2</sub>/CV cuya pendiente fue de 58.1 mVdec<sup>-1</sup>. La pendiente de Tafel para el IrO<sub>2</sub>/ATO se acerca a 120 mVdec<sup>-1</sup>, con un valor de 95 mVdec<sup>-1</sup>. El resumen de los parámetros cinéticos obtenidos para cada uno de los materiales se muestra en la Tabla 5.4. En la literatura, una pendiente de 60 mVdec<sup>-1</sup> sugiere que la etapa determinante de la reacción es la etapa (2) de acuerdo al mecanismo propuesto para la OER en electrodos de óxidos activos en medio ácido [27,78,79].

De acuerdo a los mecanismos de reacción mostrados en el Capítulo 2, es propuesto que la etapa determinante de la reacción en los materiales Ir-Sn-Sb-O es la disociación química del complejo superficial S-OH, posterior a la transferencia del primer electrón en la [44,51,53]. El óxido de iridio soportado en CV muestra una pendiente de Tafel de 52 mVdec<sup>-1</sup> para la OER, sugiriendo que la etapa determinante de la reacción es la ecuación (2.21). El mecanismo asociado a una pendiente de Tafel de 120 mVdec<sup>-1</sup> correspondiente a la ecuación (2.20) como etapa determinante de la reacción. El IrO<sub>2</sub>/ATO tiene una pendiente de 94 mVdec<sup>-1</sup>, sugiriendo que la etapa determinante de la reacción en este material es la ecuación (2.20), esto también aplica para el Ir-O, cuya pendiente de Tafel es de 109 mVdec<sup>-1</sup>. De acuerdo a lo anterior, la reacción de evolución de oxígeno en la superficie del IrO<sub>2</sub>/ATO y en la superficie del Ir-O, se lleva a cabo por medio de un mecanismo *E* (transferencia del primer electrón como etapa determinante de la reacción). En los materiales Ir-Sn-Sb-O y en el IrO<sub>2</sub>/CV, la OER se realiza por un mecanismo *EQ*. Estos resultados indican que los materiales Ir-Sn-Sb-O muestran una mejor actividad electrocatalítica para la OER que en el IrO<sub>2</sub>/ATO y que en el Ir-O. Esto sugiere que la adición de metales como Sn y Sb favorece la electroactividad respecto a la OER de los materiales basados en Ir sintetizados por descomposición térmica.



**Figura 5.12** Pendiente de Tafel para la OER para de los catalizadores sintetizados, así como del óxido de iridio soportado. Ir-Sn-Sb-O (10) (—), Ir-Sn-Sb-O (20) (---), Ir-Sn-Sb-O(30) (···) Ir-Sn-Sb-O(40) (- · - ·), Ir-O (—) y IrO<sub>2</sub>/CV (----), IrO<sub>2</sub>/ATO (- · - ·).

**Tabla 5.4** Parámetros obtenidos a partir de las voltamperometrías lineales y los gráficos de Tafel.

Material	E <sub>OER</sub> / V	E <sub>oc</sub> /V	j <sub>1.6 V</sub> / mAcm <sup>-2</sup>	b /mV	a /V	α	i <sub>0</sub> /mAcm <sup>-2</sup>
<i>Ir-Sn-Sb-O (10)</i>	1.46	1.327	50	75	1.4272	0.79	8.4x10 <sup>-4</sup>
<i>Ir-Sn-Sb-O (20)</i>	1.46	1.328	35.5	66.6	1.4261	0.89	4.0x10 <sup>-4</sup>
<i>Ir-Sn-Sb-O (30)</i>	1.44	1.285	85	59.6	1.4186	0.99	6.8x10 <sup>-6</sup>
<i>Ir-Sn-Sb-O (40)</i>	1.39	1.286	100	73	1.3602	0.81	4.5x10 <sup>-3</sup>
<i>Ir-O</i>	1.48	1.225	11.2	109.2	1.433	0.54	4.1x10 <sup>-5</sup>
<i>IrO<sub>2</sub>/CV</i>	1.45	1.352	62	58.1	1.4322	1	6.6x10 <sup>-4</sup>
<i>IrO<sub>2</sub>/ATO</i>	1.52	1.262	15	95	1.4776	0.62	5.9x10 <sup>-6</sup>

E<sub>OER</sub>= potencial al que inicia la reacción de evolución de oxígeno.

E<sub>oc</sub>=potencial a circuito abierto.

En la **Tabla 5.4** se muestra un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos con la ecuación de Tafel. Adicionalmente se presentan los valores del E<sub>OER</sub> para los materiales sintetizados por descomposición térmica, para el IrO<sub>2</sub> soportado en carbón vulcan y

ATO, y el potencial a circuito abierto para los mismos materiales. De acuerdo a los valores de corriente de intercambio (el cual es proporcional a la constante de velocidad de reacción a sobrepotencial cercano a cero), el material sobre el cual sucede la OER a mayor velocidad es Ir-Sn-Sb-O (40), y el que sucede a menor velocidad es sobre el IrO<sub>2</sub>/ATO, lo cual es consistente con lo previamente descrito.

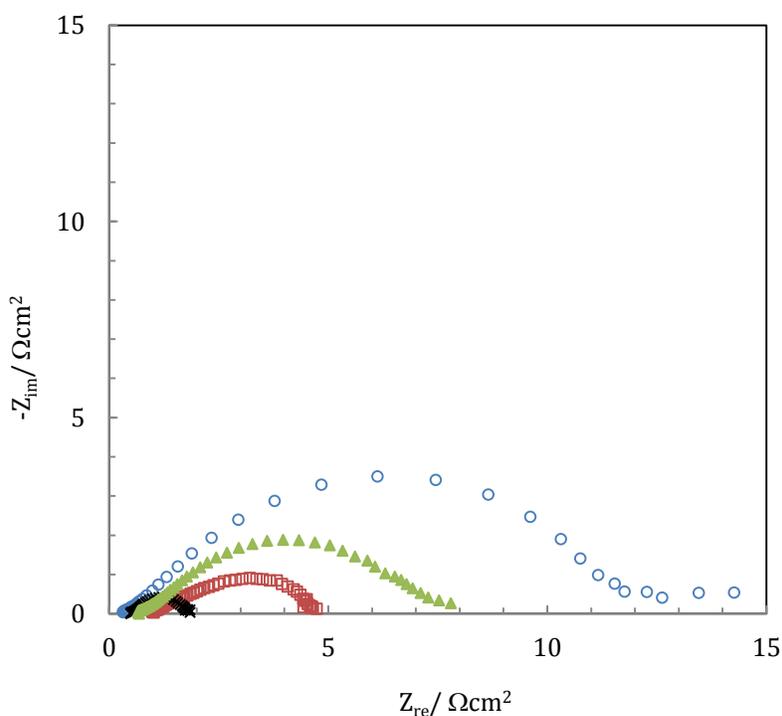
El valor del coeficiente de transferencia es un indicativo de la fracción de energía (aplicada en forma de potencial) se emplea en la disminución de la  $\Delta G$  de activación en una reacción electroquímica. En reacciones en una sola etapa, el valor del coeficiente de transferencia varía entre cero y la unidad. En el caso en reacciones multietapas,  $\alpha$  se considera como la suma de las contribuciones de las etapas determinantes de la reacción. El coeficiente de intercambio varía para los diferentes materiales de la siguiente forma IrO<sub>2</sub>/CV > Ir-Sn-Sb-O > IrO<sub>2</sub>/CV > Ir-O. En este sentido, aquel material que disminuye más el valor del  $\Delta G$  de activación es el óxido de iridio soportado ( $\alpha=1$ ). Los materiales Ir-Sn-Sb-O tienen un coeficiente de intercambio mayor a 0.8. El óxido de iridio soportado en ATO y el material Ir-O presentan un coeficiente de transferencia de 0.6. De lo anterior, se muestra que para los materiales Ir-Sn-Sb-O la energía libre de Gibbs de activación para la reacción electródica se ve disminuida en comparación del óxido de iridio soportado sobre ATO. Además, la adición de los metales Sn y Sb aumentan la actividad electrocatalítica de los electrolizadores comparados con el material Ir-O.

De acuerdo al valor de la corriente de intercambio, el coeficiente de transferencia y el  $E_{OER}$ , se deduce que los óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica son más electroactivos que el óxido de iridio soportado sobre el ATO, y tienen una actividad catalítica para la OER similar al IrO<sub>2</sub>/CV.

### 5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

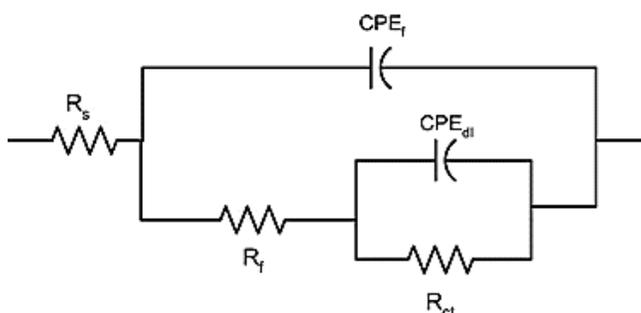
Se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica con la finalidad de obtener más información acerca de la actividad catalítica y comprobar los valores cinéticos antes descritos sobre los diferentes materiales respecto a la OER. En la Figura 5.13 se muestran los diagramas de Nyquist para algunas de las muestras

representativas (Ir-Sn-Sb-O (10), Ir-Sn-Sb-O (40), IrO<sub>2</sub>/CV e IrO<sub>2</sub>/ATO), esto con la finalidad de poder observar con mayor claridad el comportamiento de los materiales sin provocar un traslape de las curvas. La respuesta en impedancia en el plano complejo para los materiales Ir-Sn-Sb-O, Ir-O, IrO<sub>2</sub>/CV e IrO<sub>2</sub>/ATO fue ajustado empleando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.14. En el circuito equivalente,  $R_s$  representa la resistencia del electrolito,  $R_f$  describe la caída óhmica debida a la resistencia del electrolito en los poros del material, el término  $CPE_f$  representa el elemento de fase constante acoplado a dicha resistencia. Un arreglo en paralelo de un elemento de fase constante ( $CPE_{dl}$ ) con la resistencia a la transferencia de carga ( $R_{tc}$ ), es incluido con la finalidad de describir la impedancia de la OER en las paredes de los poros. El uso de los elementos de fase constante considera la naturaleza distribuida de la capacitancia de la doble capa [14, 49, 59, 73].



**Figura 5.13** Diagrama de Nyquist de Ir-Sn-Sb-O (10) ( $\Delta$ ), Ir-Sn-Sb-O (40) ( $\times$ ), IrO<sub>2</sub>/CV ( $\square$ ) e IrO<sub>2</sub>/ATO ( $\circ$ ) a un potencial de 1.49 V en una solución 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturada con N<sub>2</sub>.

La respuesta a altas frecuencias ( $10^4$  Hz-  $10^2$  Hz) observadas en la Figura 5.13 se atribuye a la contribución de la capa electroactiva porosa, y a bajas frecuencias ( $10^1$  Hz-  $10^{-1}$  Hz), se observa un semicírculo achatado, el cual es atribuido a la contribución de la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa. De la amplitud de los semicírculos en la impedancia, puede observarse que la  $R_{tc}$  para la OER a un potencial de 1.49 V en corriente directa (intercepto en  $Z_{re}$ ) en los materiales electroactivos se incrementa como se menciona a continuación: Ir-Sn-Sb-O (40) < IrO<sub>2</sub>/CV < Ir-Sn-Sb-O (10) < IrO<sub>2</sub>/ATO. La tendencia es similar al del  $E_{OER}$ , es decir: Ir-Sn-Sb-O (40) < Ir-Sn-Sb-O (30) < IrO<sub>2</sub>/CV < Ir-Sn-Sb-O (20) < Ir-Sn-Sb-O (10) < Ir-O < IrO<sub>2</sub>/ATO. La resistencia a la transferencia de carga, así como  $CPE_{dl}$  obtenidos a partir del circuito equivalente mostrado en la Figura 5.14, se muestra en la Tabla 5.5.



**Figura 5.14** Circuito equivalente empleando para el ajuste de los datos de impedancia.

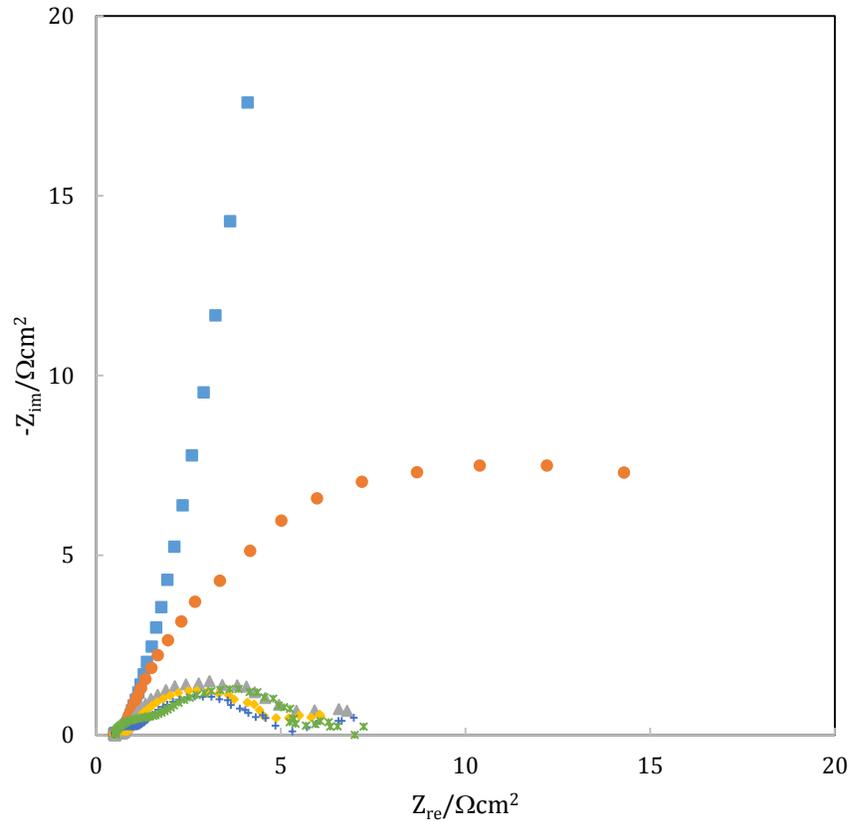
En la Tabla 5.5 se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga es menor en el material Ir-Sn-Sb-O (40), seguida por el IrO<sub>2</sub>/CV, el cual es casi 1.5 veces mayor que el material anterior. A ese sobrepotencial, los materiales Ir-Sn-Sb-O (30) e Ir-O muestran una resistencia a la transferencia de carga similar, hay que resaltar que a mayores sobrepotenciales, se observa un decaimiento en la curva de voltamperometría lineal para el material Ir-O, lo cual fue asociado al desprendimiento de la capa catalítica de la superficie del electrodo de carbón. Los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (20) tienen una resistencia a la transferencia de carga similar, lo cual también es consistente con los resultados de la voltamperometría de barrido lineal. Aquel material

cuya resistencia a la transferencia de carga es mayor es el material IrO<sub>2</sub>/ATO. Esto sugiere que el material Ir-Sn-Sb-O (40) es aquel que tiene una mejor actividad catalítica que los otros materiales, además que a bajos contenidos de Ir. El comportamiento para aquellos óxidos mixtos con bajo contenido de Ir es similar. Cabe resaltar, que a pesar que los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (20) tienen una menor actividad electrocatalítica que los otros materiales sintetizados de la misma forma y un comportamiento similar al IrO<sub>2</sub>/CV, tienen la ventaja de contener un porcentaje atómico de Ir menor.

**Tabla 5.5** Parámetros obtenidos para a partir de la simulación de los espectros de EIS.

<b>Material</b>	<b>R<sub>s</sub></b>	<b>R<sub>tc</sub> /Ωcm<sup>2</sup></b>	<b>R<sub>f</sub> /Ωcm<sup>2</sup></b>
<i>Ir-Sn-Sb-O (10)</i>	0.3315	6.09	1.2468
<i>Ir-Sn-Sb-O (20)</i>	0.3264	4.16	0.9700
<i>Ir-Sn-Sb-O (30)</i>	0.2428	3.04	0.7206
<i>Ir-Sn-Sb-O (40)</i>	0.4714	1.28	0.1989
<i>Ir-O</i>	0.4811	3.10	0.7756
<i>IrO<sub>2</sub>/CV</i>	0.6401	1.69	0.3208
<i>IrO<sub>2</sub>/ATO</i>	0.2896	10.96	0.9587

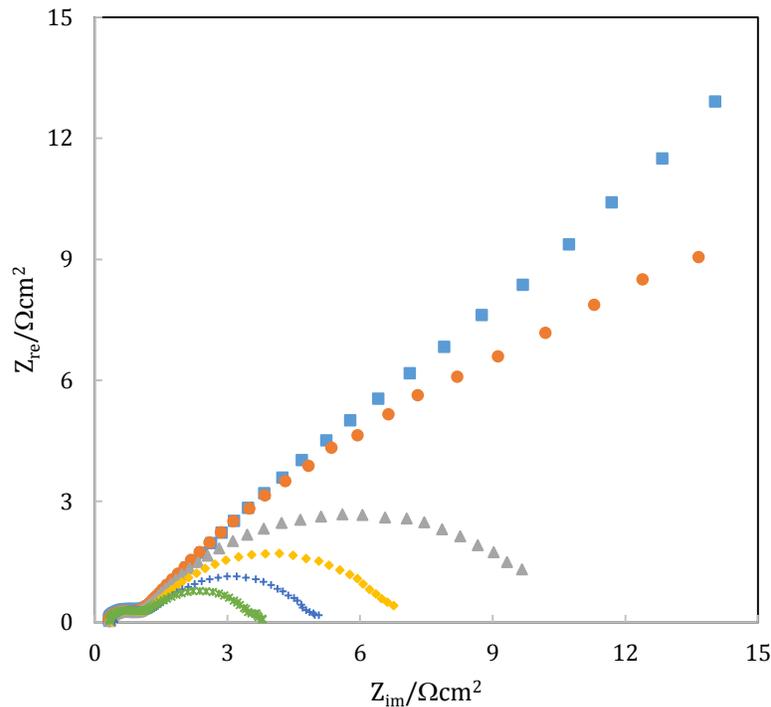
Además se realizaron espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes potenciales para los materiales Ir-Sn-Sb-O (40) e Ir-O, a E<sub>oc</sub> (potencial a circuito abierto), 1.4 V, 1.45 V, 1.47 V, 1.49 V y 1.51 V. Los espectros de impedancia para el material Ir-O se muestra en la Figura 5.15. En el gráfico se observa que el semicírculo se va cerrando conforme aumenta el potencial. Conforme se aumenta el potencial la R<sub>tc</sub> es menor, lo cual es lo esperado, pero al aumentar a potenciales mayores a 1.47 V, la resistencia a la transferencia de carga vuelve a aumentar. Esto se puede asociar a una deactivación o pérdida de la película del material catalítico en el electrodo.



**Figura 5.15** Espectros de impedancia para el material Ir-O a diferentes potenciales. Eoc ( $\square$ ), 1.4 V ( $\circ$ ), 1.45 V ( $\Delta$ ), 1.47 V ( $\diamond$ ), 1.49 V ( $+$ ), 1.51 V ( $\times$ ).

Los espectros de impedancia para el óxido mixto Ir-Sn-Sb-O (40) se muestran en la Figura 5.16. La contribución a altas frecuencias debido a los poros es evidente, este fenómeno es más evidente en los óxidos mixtos que el IrO<sub>2</sub> soportado (Figura 5.13). En los diagramas de Nyquist para el material Ir-Sn-Sb-O (40) puede observarse que a diferencia que los espectros de impedancia para el material Ir-O, tienen una tendencia a disminuir el diámetro del semicírculo en función del aumento del sobrepotencial. Los semicírculos cruzan en el eje real a un potencial de 1.49 V. A bajas frecuencias es posible observar un ruido en los espectros a partir de potenciales de 1.47 V, dicho ruido es atribuido a la cantidad de oxígeno generado en el ánodo a partir de ese potencial. Este ruido no fue posible eliminar mediante rotación del electrodo.

De acuerdo al análisis de los espectros de impedancia para ambos materiales, puede deducirse que la estabilidad del óxido de iridio formado por descomposición térmica (Ir-O) aumenta con la adición de metales como el estaño y el antimonio (óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O).



**Figura 5.16** Espectros de impedancia para el material Ir-Sn-Sb-O (40) a diferentes potenciales. Eoc ( $\square$ ), 1.4 V ( $\circ$ ), 1.45 V ( $\Delta$ ), 1.47 V ( $\diamond$ ), 1.49 V ( $+$ ), 1.51 V ( $\times$ ).

Se realizó el ajuste a los diferentes potenciales de los espectros de impedancia para los óxidos sintetizados por descomposición térmica empleando el circuito equivalente mostrado en la Figura 5.14. Los resultados para el ajuste de los espectros de impedancia para del óxido mixto Ir-Sn-Sb-O (40) se muestran en la Tabla 5.6.

De acuerdo con la Tabla 5.6, existe una baja resistencia a la solución ( $0.3 \Omega\text{cm}^2$ ). Los valores de los ajustes de impedancia para la resistencia a la transferencia de carga coinciden con el diámetro del segundo semicírculo para cada uno de los espectros, de igual manera la capacitancia de la doble capa es similar a diferentes potenciales. Los parámetros correspondientes a la contribución de los poros también es cercana entre

sí, es decir, se mantiene prácticamente sin variación, deduciendo con esto que dicha respuesta es invariable con el potencial aplicado. El error máximo obtenido para los parámetros es de 10 %, y es correspondiente a la capacitancia en los poros. El valor obtenido para los demás elementos del circuito equivalente presenta un error de hasta 3 %. Por lo anterior, se puede decir que los valores obtenidos para los diferentes elementos del circuito equivalente son aceptables.

**Tabla 5.6** Valores de los diferentes parámetros obtenidos a partir de los ajustes de los espectros de impedancia de la Figura 5.16 de acuerdo al circuito equivalente de la Figura 5.14.

Potencial	$R_s$ / $\Omega\text{cm}^2$	$R_{tc}$ / $\Omega\text{cm}^2$	$CPE_{dl}$ / $s^\alpha\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$	$\alpha_{dl}$	$C_{dl}$ / $\text{mFcm}^{-2}$	$R_f$ / $\Omega\text{cm}_2$	$CPE_f$ / $s^\alpha\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}$	$\alpha_f$	$C_{dl}$ / $\mu\text{Fcm}^{-2}$	$\chi^2$
Eoc	0.29	60.72	0.0407	0.57	1.43	0.78	$3.2 \times 10^{-4}$	0.83	47.77	0.00015
% Error	0.63	6.22	1.18	0.49	0.96	5.19	0.59			
1.40 V	0.29	32.98	0.0423	0.58	1.75	0.67	$3.5 \times 10^{-4}$	0.83	3.32	0.00014
% Error	0.59	2.92	1.03	0.5	0.89	5.19	0.59			
1.45 V	0.3	9.67	0.0349	0.63	2.40	0.69	$3.7 \times 10^{-4}$	0.83	0.01	0.00068
% Error	1.76	0.81	1.52	0.62	1.41	9.01	1.01			
1.47 V	0.33	5.66	0.0287	0.67	2.89	0.81	$4.5 \times 10^{-4}$	0.8	49.67	0.00072
% Error	1.16	0.61	1.68	0.66	1.36	8.85	1.04			
1.49 V	0.36	3.66	0.0264	0.68	2.95	0.88	$4.6 \times 10^{-4}$	0.79	45.46	0.00061
% Error	1.06	0.72	2.14	0.79	1.32	1	1			
1.51 V	0.31	2.48	0.0251	0.68	2.55	0.79	$3.6 \times 10^{-4}$	0.82	48.83	0.001
% Error	1.32	0.98	3.08	1.11	1.76	10.72	1.21			

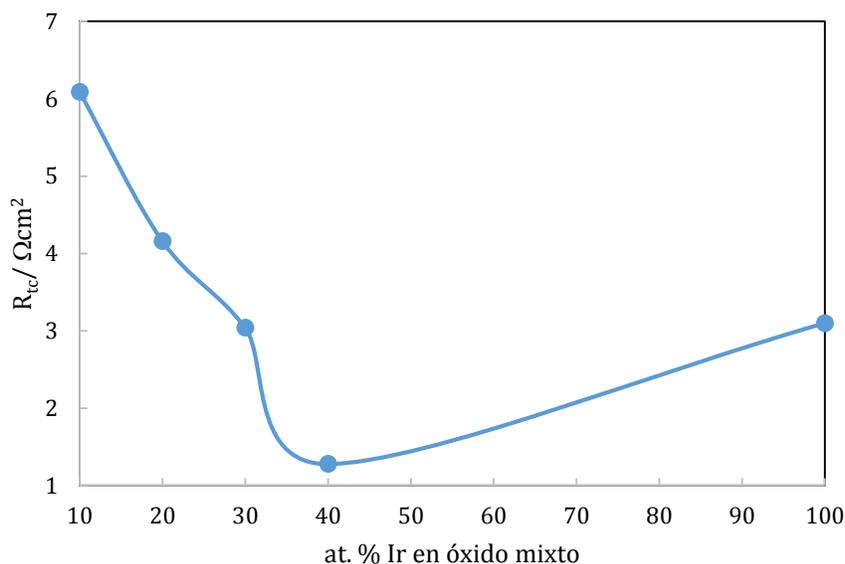
La capacitancia de la doble capa en la Tabla 5.6 fue obtenida con la ecuación (5.3).

$$C_{dl} = \left[ CPE_{dl} R_s^{(1-\alpha_{dl})} \right]^{1/\alpha_{dl}} \quad (5.3)$$

donde  $CPE_{dl}$  es el elemento de fase constante obtenido a partir de la simulación de los espectros de impedancia,  $\alpha_{dl}$ , es el parámetro asociado al elemento de fase constante referente a la doble capa, con un valor de 0, si el elemento de fase constante se comporta como un inductor,  $\alpha < 0.5$  si se comporta como una resistencia y  $\alpha > 0.5$  si se comporta como un capacitor. Por último,  $R_s$  es la resistencia a la solución [68].

La capacitancia de la doble capa en el electrodo aumenta conforme aumenta el potencial. A potenciales a los cuales sucede la reacción la  $C_{dl}$  puede dar una idea del área electroactiva del electrodo. No obstante, la capacitancia aquí calculada es contribución de la capacitancia en todo el electrodo y no solo del óxido de iridio.

La resistencia a la transferencia de carga a 1.49 V en función del contenido de Ir en el óxido mixto es mostrado en forma de gráfico en la Figura 5.17. Se observa una disminución la resistencia a la transferencia de carga en función del aumento del porcentaje atómico de iridio teórico en los materiales Ir-Sn-Sb-O. En esta figura, se observa un mínimo en la  $R_{tc}$  para el material Ir-Sn-Sb-O (40). Estos datos son consistentes con lo observado en LSV, donde el  $E_{OER}$  es menor para el material con mayor contenido de Ir-Sn-Sb-O (40). Así también, se observa un aumento en la resistencia a la transferencia de carga para el material Ir-O, el cual tiene un  $E_{OER}$  mayor que para todos los materiales sintetizados por descomposición térmica.



**Figura 5.17** Resistencia a la transferencia de carga en función del porcentaje atómico de Ir teórico presente en el óxido.

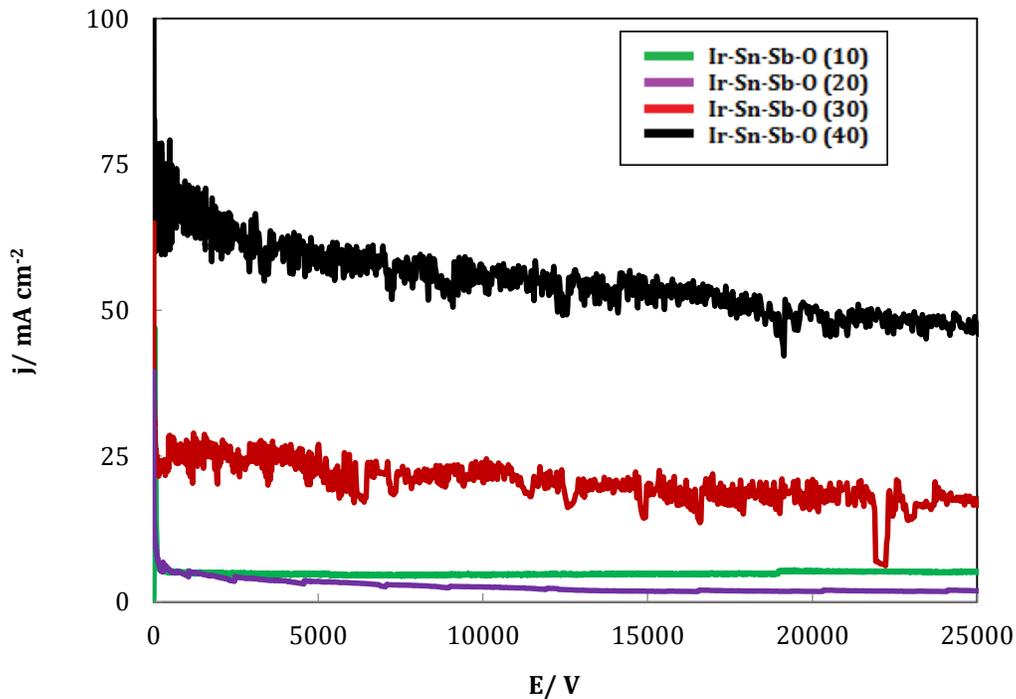
Lo anterior sugiere que la a mayor conductividad, la resistencia a la transferencia de carga disminuye. Cabe señalar que la resistencia a la transferencia de carga para los diferentes materiales Ir-Sn-Sb-O se encuentran en el mismo orden de magnitud, con diferencia de dos unidades entre la  $R_{tc}$  (Ir-Sn-Sb-O (30)) de menor valor a la  $R_{tc}$  de

mayor valor (Ir-Sn-Sb-O (10)), por lo tanto, en función de  $R_{tc}$ , se ha logrado un avance en reducción de carga de metal precioso en la preparación de los ánodos.

#### 5.2.4 Cronoamperometría

La actividad electrocatalítica, así como la estabilidad de los materiales Ir-Sn-Sb-O fue evaluada mediante cronoamperometría. Las curvas de densidad de corriente en función del tiempo obtenidas para la OER sobre Ir-Sn-Sb-O (10), Ir-Sn-Sb-O (20), Ir-Sn-Sb-O (30) y Ir-Sn-Sb-O (40) en  $H_2SO_4$  0.5 M a 1.55 V por un periodo de 25 000 s se muestran en la **Figura 5.18**. Se observa que la densidad de corriente para los cuatro materiales decae instantáneamente después de la perturbación para posteriormente alcanzar la reacción de producción de oxígeno en un estado estacionario. La densidad de corriente en Ir-Sn-Sb-O (40) decrece hasta  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  a 25 000 s, en Ir-Sn-Sb-O (30) decrece hasta  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  a 25 000 s, menor densidad de corriente es observada en Ir-Sn-Sb-O (20) e Ir-Sn-Sb-O (10),  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  y  $5 \text{ mAcm}^{-2}$  respectivamente. Los óxidos con mayor contenido de Ir muestran un mejor desempeño para la OER en medio ácido que aquellos con menor contenido de Ir. Tres de los materiales muestran estabilidad durante la realización de la evaluación, el único material degradado casi por completo fue Ir-Sn-Sb-O (20). Las curvas cronoamperométricas en Ir-Sn-Sb-O (30) e Ir-Sn-Sb-O (40) muestran un notable ruido, el cual es atribuido a la cantidad de oxígeno que se genera a 1.55 V, mostrando una mayor actividad electrocatalítica que en Ir-Sn-Sb-O (20) e Ir-Sn-Sb-O (10), donde las curvas se muestran como una señal limpia, de acuerdo con la cantidad de oxígeno que se genera en ambos materiales.

De acuerdo a los resultados presentados anteriormente podríamos concluir parcialmente que los óxidos mixtos sintetizados por descomposición térmica son unos materiales catalizador/soporte estables, los cuales podrían ser utilizados como catalizador para la OER en un electrolizador de agua tipo PEM.



**Figura 5.18** Cronoamperometría para los óxidos mixtos sintetizados a 1.55 V.

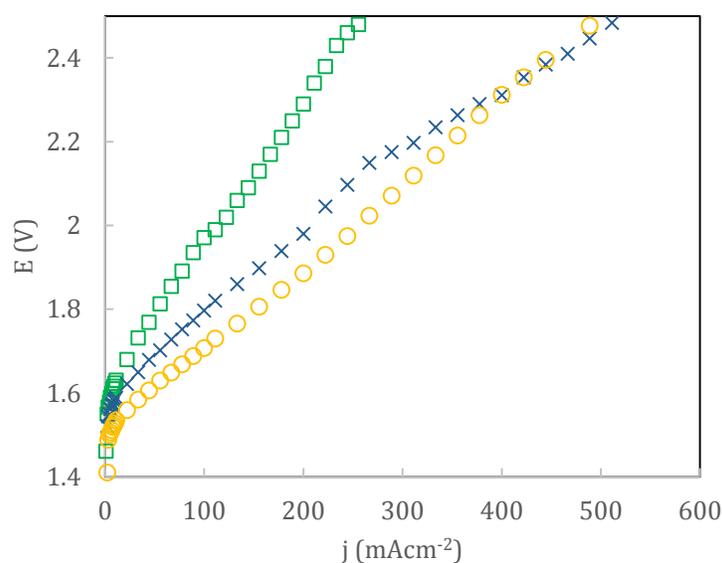
En función de los resultados de las pruebas electroquímicas, los materiales prometedores para ser aplicados como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM serían aquellos con mayor contenido de Ir.

### 5.3 Caracterización del óxido mixto en monocelda

La caracterización del óxido mixto Ir-Sn-Sb-O (40), el mejor electrocatalizador de los materiales sintetizados, se realizó en un electrolizador que consistía en una monocelda, con un área electroactiva de 9 cm<sup>2</sup>, empleando como cátodo una mezcla Pt/C y como electrolito una membrana de Nafion® NR 212, como ánodo se empleó el óxido mixto, para el cual se prepararon dos ensambles, con la diferencia de la cantidad de Nafion® colocado en la tinta catalítica (EME1 y EME2), dichas proporciones se mostraron en la Tabla 4.3. El desempeño de este material fue comparado con IrO<sub>2</sub> comercial empleando el mismo electrolito sólido, y Pt/C del lado del cátodo (EME3). Ambos ensambles fueron preparados bajo las mismas condiciones. Las curvas de polarización se realizaron a dos

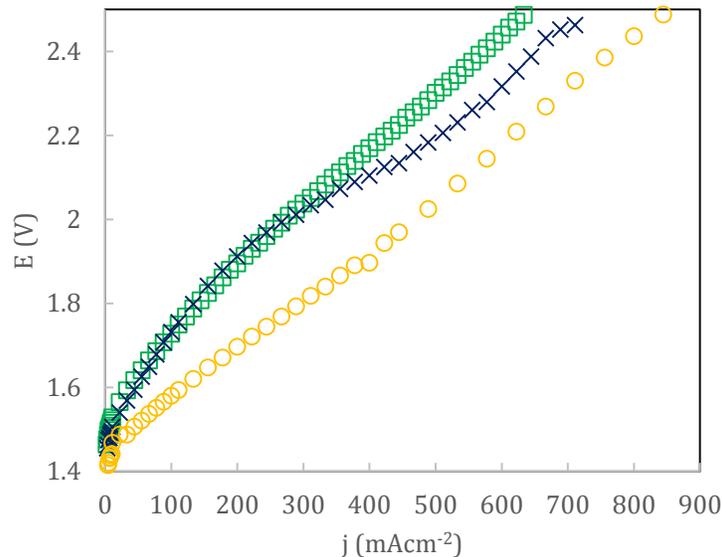
temperaturas diferentes 25 °C y 70 °C, dichas curvas (E vs j) sin corrección por caída óhmica se pueden observar en la Figura 5.19 y Figura 5.20 respectivamente.

En la Figura 5.19 se observa que aquel ensamble para el que se obtuvieron mayores densidades de corriente es para EME3, ensamble que contiene una mayor cantidad de óxido de iridio, no obstante a altos sobrepotenciales la densidad de corriente es similar a la obtenida con EME2 y EME3. El ensamble que presentó un desempeño más pobre fue EME1. En los ensambles preparados con el material Ir-Sn-Sb-O (40) (EME1 y EME2) el inicio de la reacción comienza alrededor de 1.55 V, a diferencia del ensamble EME3, en el cual la reacción inicia a 1.5 V, existiendo entre ellos una diferencia de 50 mV.



**Figura 5.19** Curvas de polarización para los ensambles EME1 ( $\square$ ), EME2 ( $\times$ ) Y EME3 ( $\circ$ ) a 25 °C.

De igual forma en la Figura 5.20 se observa que aquel ensamble para el que se obtuvieron mayores densidades de corriente es para EME3, aunque hay que resaltar que el comportamiento de las curvas de polarización de los ensambles EME1 y EME2 se acerca más al de EME1. En los potenciales de inicio para la electrólisis a mayor temperatura (70 °C) se observa una disminución de 70 mV para los ensambles EME1 y EME2, y 50 mV para EME3, comparado con el inicio de la electrólisis a 25 °C.



**Figura 5.20** Curvas de polarización para los ensambles EME1 (□), EME2 (×) Y EME3 (○) a 25 °C

Además, se puede observar que el desempeño de todos los ensambles aumenta conforme aumenta la temperatura, lo que confirma un comportamiento de la reacción respecto a la temperatura tipo Arrhenius. Con el aumento de la temperatura, se observa un aumento mayor en el desempeño para los ensambles EME1 y EME2 que en el obtenido para el ensamble EME3, sugiriendo que la temperatura favorece en mayor medida la catálisis de la OER sobre los óxidos mixtos que en el IrO<sub>2</sub>.

En ambas figuras se puede observar que EME1 y EME2 presentan un desempeño similar, a pesar de haber sido preparados con diferentes proporciones de Nafion®, dicho comportamiento es más notorio en la Figura 5.20, con esto se asume que la cantidad de Nafion® no afecta de forma significativa el desempeño de los ensambles.

---

## *Capítulo 6: Conclusiones*

---

## 6. Conclusiones

La electrólisis del agua es considerada un procedimiento adecuado para la producción de hidrógeno sin la obtención de contaminantes como producto secundario. En un sistema ideal, por razones termodinámicas, la energía empleada para producir hidrógeno mediante este tipo de tecnologías debiera ser obtenida a partir de fuentes alternas de energía. No obstante, aún hay parámetros que optimizar para que el uso de estas tecnologías pueda extenderse a todos los sectores sociales. Uno de ellos es la disminución de los costos del sistema electrocatalizador-soporte.

Los objetivos de proponer una vía de síntesis para la obtención de materiales del tipo Ir-Sn-Sb-O, así como su caracterización fisicoquímica y electroquímica también fueron cumplidos.

El enfoque de este proyecto fue la síntesis en un sólo paso de un material con características combinadas de catalizador y soporte por el método de descomposición térmica. Se sintetizó un material con una cantidad menor del metal precioso en polvo, el cual fuera activo para la reacción de evolución de oxígeno y estable a condiciones ácidas y altos sobrepotenciales por medio de la técnica de descomposición térmica.

Los materiales estudiados fueron Ir-Sn-Sb-O fueron caracterizados fisicoquímicamente por diferentes técnicas. Los óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (40) fueron caracterizados mediante XRD, donde se observaron las fases que indican la presencia de mezclas de los óxidos SnO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub>, además se observó la presencia de iridio metálico. Según los análisis de SEM y TEM, los materiales son de tamaño nanométrico cuyas partículas nanométricas encuentran aglomeradas formando estructuras micrométricas activas para la OER. Los porcentajes atómicos obtenidos para esos materiales mediante análisis EDAX fue similar al teórico en la síntesis. La conductividad de los óxidos mixtos es alta, de 700 Scm<sup>-1</sup> para el material Ir-Sn-Sb-O (10), 3500 Scm<sup>-1</sup> para el material Ir-Sn-Sb-O (20), 12000 Scm<sup>-1</sup> para el material Ir-Sn-Sb-O (30) y 6000 Scm<sup>-1</sup> para el material Ir-Sn-Sb-O (40). La elevada conductividad encontrada para estos materiales se asocia a la presencia de iridio metálico.

Se realizaron pruebas electroquímicas con la finalidad de demostrar que los óxidos mixtos tienen una mayor actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno que la mezcla mecánica catalizador/ soporte de IrO<sub>2</sub>/ATO, que son las mezclas típicamente usadas en electrolizadores. La actividad electrocatalítica de los materiales Ir-Sn-Sb-O (10) e Ir-Sn-Sb-O (20) muestran una actividad electrocatalítica similar al IrO<sub>2</sub>/CV, en el caso de los materiales Ir-Sn-Sb-O (30) e Ir-Sn-Sb-O (40) se observa una reducción en el E<sub>OER</sub> comparado con el IrO<sub>2</sub>/CV. Esto muestra una actividad electrocatalítica mayor respecto a la OER para los óxidos mixtos que para los materiales mezclados mecánicamente. Por medio de la voltamperometría de barrido lineal se obtuvieron parámetros cinéticos para la reacción de evolución de oxígeno en diferentes materiales. El primer parámetro obtenido para los diferentes materiales fue la pendiente de Tafel, también la corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia. Además, la estabilidad de los materiales Ir-Sn-Sb-O fue evaluada mediante cronoamperometría. Los materiales con mayor porcentaje atómico de Ir en el óxido, mostraron ser estables durante la OER a un potencial de 1.55 V hasta tiempos cercanos a 8 h .

El desempeño del óxido Ir-Sn-Sb-O (40) fue evaluado en un electrolizador consistente en una monocelda con membrana de intercambio protónico, dicho material mostró tener un desempeño similar al IrO<sub>2</sub> no soportado, material comúnmente empleado en electrolizadores comerciales. Esto propone a los óxidos mixtos del tipo Ir-Sn-Sb-O aquí presentados como materiales prometedores para su uso como ánodo en electrolizadores de agua de electrolito polimérico sólido.

Con los resultados obtenidos podemos concluir que la hipótesis fue confirmada, se obtuvieron materiales basados en óxidos de Ir y Sn dopados con Sb con las características catalizador/soporte, los cuales presentan adecuada conductividad eléctrica, así como estabilidad a las condiciones químicas y electroquímicas como para ser empleado como ánodo en un electrolizador de agua tipo PEM. Dichos materiales tuvieron mejor desempeño que la mezcla mecánica catalizador/soporte. Cumpliendo así con el objetivo general de la tesis.

Como perspectivas a futuro queda la optimización de la síntesis de los óxidos mixtos de tipo Ir-Sn-Sb-O, así como concluir con caracterización fisicoquímica mediante XPS, con el fin de analizar cómo se encuentran enlazados los átomos de los diferentes elementos en el óxido mixto.



- <https://bioreactorcrc.wordpress.com/2012/03/25/produccion-biotecnologica-de-hidrogeno-y-uso-de-foto-bioreactores/> (accessed October 4, 2015).
- [13] El Bacilo Sutil: Producción Biológica de Hidrógeno IV - Fotofermentación n.d. <http://elbacilosutil.blogspot.mx/2009/07/produccion-biologica-de-hidrogeno-iv.html> (accessed October 5, 2015).
- [14] El Bacilo Sutil: Producción Biológica de Hidrógeno VI - Fermentación oscura n.d. <http://elbacilosutil.blogspot.mx/2009/07/produccion-biologica-de-hidrogeno-vi.html> (accessed October 5, 2015).
- [15] Tien HT, Chen J-W. Photoelectrolysis of water in semiconductor septum electrochemical photovoltaic cells. *Sol Energy* 1992;48:199–204. doi:10.1016/0038-092X(92)90139-2.
- [16] Wijayatha KGU. 5 - Photoelectrochemical cells for hydrogen generation. In: Kilner JA, Skinner SJ, Irvine SJC, Edwards PP, editors. *Funct. Mater. Sustain. Energy Appl.*, Woodhead Publishing; 2012, p. 91–146e.
- [17] Lindquist S-E, Fell C. FUELS – HYDROGEN PRODUCTION | Photoelectrolysis. In: Garcke J, editor. *Encycl. Electrochem. Power Sources*, Amsterdam: Elsevier; 2009, p. 369–83.
- [18] Kleijn R, van der Voet E. Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14:2784–95. doi:10.1016/j.rser.2010.07.066.
- [19] Rodríguez-Varela FJ. *Hidrogeno, Produccion y Almacenamiento: Retos Hacia Su Uso Como Vector Energetico Sustentable*. CreateSpace Independent Publishing Platform; 2013.
- [20] Grigoriev SA, Porembsky VI, Fateev VN. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Int J Hydrog Energy* 2006;31:171–5. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.038.
- [21] Hydrogen Generator, Hogen, PEM Electrolyzer, Electrolyser n.d. <http://protononsite.com/products/hydrogen-generator/> (accessed November 25, 2015).
- [22] Rossmeisl J, Logadottir A, Nørskov JK. Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces. *Chem Phys* 2005;319:178–84. doi:10.1016/j.chemphys.2005.05.038.
- [23] Rodríguez-Varela FJ. *Hidrogeno, Produccion y Almacenamiento: Retos Hacia Su Uso Como Vector Energetico Sustentable*. CreateSpace Independent Publishing Platform; 2013.
- [24] Wu X, Tayal J, Basu S, Scott K. Nano-crystalline RuSn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:14796–804. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.067.
- [25] Audichon T, Mayousse E, Napporn TW, Morais C, Comminges C, Kokoh KB. Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied

- by a solar profile. *Electrochimica Acta* 2014;132:284–91. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.141.
- [26] Alves VA, da Silva LA, Boodts JFC, Trasatti S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO<sub>2</sub>-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. *Electrochimica Acta* 1994;39:1585–9. doi:10.1016/0013-4686(94)85139-5.
- [27] De Pauli CP, Trasatti S. Composite materials for electrocatalysis of O<sub>2</sub> evolution: IrO<sub>2</sub>+SnO<sub>2</sub> in acid solution. *J Electroanal Chem* 2002;538–539:145–51. doi:10.1016/S0022-0728(02)01055-0.
- [28] Hu J-M, Zhang J-Q, Cao C-N. Oxygen evolution reaction on IrO<sub>2</sub>-based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *Int J Hydrog Energy* 2004;29:791–7. doi:10.1016/j.ijhydene.2003.09.007.
- [29] Ardizzone S, Bianchi CL, Cappelletti G, Ionita M, Minguzzi A, Rondinini S, et al. Composite ternary SnO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxide electrocatalysts. *J Electroanal Chem* 2006;589:160–6. doi:10.1016/j.jelechem.2006.02.004.
- [30] Siracusano S, Van Dijk N, Payne-Johnson E, Baglio V, Aricò AS. Nanosized IrO<sub>x</sub> and IrRuO<sub>x</sub> electrocatalysts for the O<sub>2</sub> evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Appl Catal B Environ* 2015;164:488–95. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.005.
- [31] Wu X, Scott K. RuO<sub>2</sub> supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolyzers. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:5806–10. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.10.098.
- [32] Antolini E. Iridium as catalyst and cocatalyst for oxygen evolution/reduction in acidic polymer electrolyte membrane electrolyzers and fuel cells. *ACS Catal* 2014;4:1426–40. doi:10.1021/cs4011875.
- [33] Speight JG. A Review of: “Electrochemical Hydrogen Technologies” Edited by Hartmut Wendt Elsevier Science Publishers, B.v, Amsterdam, The Netherlands 1990, xx + 512 pp. *Fuel Sci Technol Int* 1991;9:791–2. doi:10.1080/08843759108942295.
- [34] Wang X-M, Xia Y-Y. The influence of the crystal structure of TiO<sub>2</sub> support material on Pd catalysts for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta* 2010;55:851–6. doi:10.1016/j.electacta.2009.09.037.
- [35] Paunović P, Popovski O, Fidančevska E, Rangelov B, Stoevska Gogovska D, Dimitrov AT, et al. Co-Magneli phases electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution. *Int J Hydrog Energy* 2010;35:10073–80. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.07.143.
- [36] Du C, Chen M, Cao X, Yin G, Shi P. A novel CNT@SnO<sub>2</sub> core–sheath nanocomposite as a stabilizing support for catalysts of proton exchange membrane fuel cells. *Electrochem Commun* 2009;11:496–8. doi:10.1016/j.elecom.2008.12.034.
- [37] Jeon H-J, Jeon M-K, Kang M, Lee S-G, Lee Y-L, Hong Y-K, et al. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) with nanometer-sized particles and their conductivities. *Mater Lett* 2005;59:1801–10. doi:10.1016/j.matlet.2005.01.070.

- [38] Baker PGL, Sanderson RD, Crouch AM. Sol-gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films. *Thin Solid Films* 2007;515:6691-7. doi:10.1016/j.tsf.2007.01.042.
- [39] Cornell A, Håkansson B, Lindbergh G. Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis—critical anode potential and reaction kinetics. *Electrochimica Acta* 2003;48:473-81. doi:10.1016/S0013-4686(02)00679-5.
- [40] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta* 2000;45:2377-85. doi:10.1016/S0013-4686(00)00338-8.
- [41] De Pauli CP, Trasatti S. Electrochemical surface characterization of IrO<sub>2</sub> + SnO<sub>2</sub> mixed oxide electrocatalysts. *J Electroanal Chem* 1995;396:161-8. doi:10.1016/0022-0728(95)03950-L.
- [42] Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsyppkin M, Tunold R. Electrochemical characterisation of Ir<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> powders as oxygen evolution electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 2006;51:3161-7. doi:10.1016/j.electacta.2005.09.004.
- [43] Marshall AT, Haverkamp RG. Electrocatalytic activity of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Electrochimica Acta* 2010;55:1978-84. doi:10.1016/j.electacta.2009.11.018.
- [44] Marshall A, Tsyppkin M, Børresen B, Hagen G, Tunold R. Nanocrystalline Ir<sub>x</sub>Sn<sub>(1-X)</sub>O<sub>2</sub> electrocatalysts for oxygen evolution in water electrolysis with polymer electrolyte - Effect of heat treatment. *J New Mater Electrochem Syst* 2004;7:197-204.
- [45] Faria LAD, Boodts JFC, Trasatti S. Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru<sub>0.3</sub>Ti<sub>(0.7-x)</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub>: oxygen evolution from acidic solution. *J Appl Electrochem* 1996;26:1195-9. doi:10.1007/BF00243745.
- [46] Kadakia K, Datta MK, Velikokhatnyi OI, Jampani PH, Kumta PN. Fluorine doped (Ir,Sn,Nb)O<sub>2</sub> anode electro-catalyst for oxygen evolution via PEM based water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:664-74. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.10.123.
- [47] Kadakia K, Datta MK, Velikokhatnyi OI, Jampani P, Park SK, Saha P, et al. Novel (Ir,Sn,Nb)O<sub>2</sub> anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis. *Int J Hydrog Energy* 2012;37:3001-13. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.055.
- [48] Balko EN, Nguyen PH. Iridium-tin mixed oxide anode coatings. *J Appl Electrochem* 1991;21:678-82. doi:10.1007/BF01034045.
- [49] Owe L-E, Tsyppkin M, Wallwork KS, Haverkamp RG, Sunde S. Iridium-ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta* 2012;70:158-64. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.041.
- [50] Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsyppkin M, Tunold R. Electrochemical characterisation of Ir<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> powders as oxygen evolution electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 2006;51:3161-7. doi:10.1016/j.electacta.2005.09.004.

- [51] Cheng J, Zhang H, Chen G, Zhang Y. Study of  $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$  oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochimica Acta* 2009;54:6250–6. doi:10.1016/j.electacta.2009.05.090.
- [52] Cheng J, Zhang H, Ma H, Zhong H, Zou Y. Preparation of  $\text{Ir}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{MoxO}_y$  for oxygen evolution by modified Adams' fusion method. *Int J Hydrog Energy* 2009;34:6609–13. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.061.
- [53] Kadakia KS, Jampani PH, Velikokhatnyi OI, Datta MK, Park SK, Hong DH, et al. Nanostructured F doped  $\text{IrO}_2$  electro-catalyst powders for PEM based water electrolysis. *J Power Sources* 2014;269:855–65. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.045.
- [54] Ardizzone S, Cappelletti G, Ionita M, Minguzzi A, Rondinini S, Vertova A. Low-temperature sol-gel nanocrystalline tin oxide: Integrated characterization of electrodes and particles obtained by a common path. *Electrochimica Acta* 2005;50:4419–25. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.005.
- [55] Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. "Inner" and "outer" active surface of  $\text{RuO}_2$  electrodes. *Electrochimica Acta* 1990;35:263–7. doi:10.1016/0013-4686(90)85068-X.
- [56] da Silva LA, Alves VA, da Silva MAP, Trasatti S, Boodts JFC. Electrochemical impedance, SEM, EDX and voltammetric study of oxygen evolution on Ir + Ti + Pt ternary-oxide electrodes in alkaline solution. *Electrochimica Acta* 1996;41:1279–85. doi:10.1016/0013-4686(95)00448-3.
- [57] Alves VA, da Silva LA, Boodts JFC. Surface characterisation of  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$  oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution. *Electrochimica Acta* 1998;44:1525–34. doi:10.1016/S0013-4686(98)00276-X.
- [58] Alves VA, Silva LA da, Boodts JFC. Electrochemical impedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion. *J Appl Electrochem* 1998;28:899–905. doi:10.1023/A:1003431130954.
- [59] Rubel M, Haasch R, Mrozek P, Wieckowski A, De Pauli C, Trasatti S. Characterization of  $\text{IrO}_2/\text{SnO}_2$  thin layers by electron and ion spectroscopies. *Vacuum* 1994;45:423–7. doi:10.1016/0042-207X(94)90314-X.
- [60] Fierro S, Ouattara L, Calderon EH, Comninellis C. Influence of temperature on the charging/discharging process of  $\text{IrO}_2$  coating deposited on p-Si substrate. *Electrochem Commun* 2008;10:955–9. doi:10.1016/j.elecom.2008.04.026.
- [61] Fierro S, Kapałka A, Comninellis C. Electrochemical comparison between  $\text{IrO}_2$  prepared by thermal treatment of iridium metal and  $\text{IrO}_2$  prepared by thermal decomposition of  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  solution. *Electrochem Commun* 2010;12:172–4. doi:10.1016/j.elecom.2009.11.018.
- [62] Ouattara L, Fierro S, Frey O, Koudelka M, Comninellis C. Electrochemical comparison of  $\text{IrO}_2$  prepared by anodic oxidation of pure iridium and  $\text{IrO}_2$

- prepared by thermal decomposition of  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  precursor solution. *J Appl Electrochem* 2009;39:1361–7. doi:10.1007/s10800-009-9809-2.
- [63] Kokoh KB, Mayousse E, Napporn TW, Servat K, Guillet N, Soyez E, et al. Efficient multi-metallic anode catalysts in a PEM water electrolyzer. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:1924–31. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.076.
- [64] Wang X-M, Hu J-M, Zhang J-Q.  $\text{IrO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxide films: Preparation, physiochemical characterization and their electrochemical properties. *Electrochimica Acta* 2010;55:4587–93. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.014.
- [65] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 edition. New York: Wiley; 2000.
- [66] Ávila-Vázquez V, Cruz JC, Galván-Valencia M, Ledesma-García J, Arriaga LG, Guzmán C, et al. Electrochemical study of Sb-doped  $\text{SnO}_2$  supports on the oxygen evolution reaction: Effect of synthesis annealing time. *Int J Electrochem Sci* 2013;8:10586–600.
- [67] *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* | Andrzej Lasia | Springer. n.d.
- [68] Orazem ME, Tribollet B. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. John Wiley & Sons; 2011.
- [69] Seeck OH, Murphy B. *X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques*. Pan Stanford Publishing; 2014.
- [70] Watt IM. *The Principles and Practice of Electron Microscopy*. 2 edition. Cambridge ; New York: Cambridge University Press; 1997.
- [71] Egerton R. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer; 2010.
- [72] Thomas J, Gemming T. *Analytical Transmission Electron Microscopy: An Introduction for Operators*. 2014 edition. New York: Springer; 2014.
- [73] Platinum nanopowder, <50 nm particle size (TEM) | Sigma-Aldrich n.d. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/685453?lang=es&region=MX> (accessed October 27, 2015).
- [74] Chen Z, Pan D, Li Z, Jiao Z, Wu M, Shek C-H, et al. Recent Advances in Tin Dioxide Materials: Some Developments in Thin Films, Nanowires, and Nanorods. *Chem Rev* 2014. doi:10.1021/cr4007335.
- [75] Zhang J-J, Hu J-M, Zhang J-Q, Cao C-N.  $\text{IrO}_2\text{-SiO}_2$  binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Int J Hydrog Energy* 2011;36:5218–26. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.131.
- [76] Silva TM, Simões AMP, Ferreira MGS, Walls M, Da Cunha Belo M. Electronic structure of iridium oxide films formed in neutral phosphate buffer solution. *J Electroanal Chem* 1998;441:5–12. doi:10.1016/S0022-0728(97)00300-8.

- [77] Kim Kinoshita. Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York: 1988.
- [78] Matsumoto Y, Sato E. Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. Mater Chem Phys 1986;14:397–426. doi:10.1016/0254-0584(86)90045-3.
- [79] Kuznetsova E, Cuesta A, Thomassen MS, Sunde S. Identification of the byproducts of the oxygen evolution reaction on Rutile-type oxides under dynamic conditions. J Electroanal Chem 2014;728:102–11. doi:10.1016/j.jelechem.2014.06.031.
- [80] Barsoukov E, Macdonald JR. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2 edition. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience; 2005.

---

## *Anexos*

---

**Novel  $(\text{Ir}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z)\text{O}_w$  material as catalyst for the oxygen evolution reaction**

N. J. Pérez-Viramontes<sup>1</sup>, C. Guzmán-Martínez<sup>1</sup>, M. Galván-Valencia<sup>1</sup>, S. M. Durón-Torres<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Zacatecas, Programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería, Campus Siglo XXI, Carretera Zacatecas-Guadalajara Km. 6.0, Ejido la Escondida, Zacatecas, Zacatecas, México, 98160.  
\*Tel: +524929256690 Ext. 4655; e-mail: duronsm@prodigy.net.mx

**ABSTRACT**

The synthesis of a novel material of general composition  $(\text{Ir}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z)\text{O}_w$ , for use in solid polymer electrolyte water electrolyzers (SPEWE) was accomplished from the simultaneous synthesis of the electrocatalyst and the support by means of thermal decomposition of chlorides precursors  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SbCl}_3$  in ethanol. Different  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  proportions in the reaction mixture were tested to observe their effect on the amount and electrocatalytic activity of the material obtained. The electrochemical properties of the different syntheses were measured by using: cyclic voltammetry (CV), linear scan voltammetry (LSV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Electrochemical tests were conducted using as support electrolyte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M in a conventional three-electrode cell. A mechanical mixture of  $\text{IrO}_2$  with Vulcan carbon and iridium oxide with antimony doped tin oxide were also tested respect to the oxygen evolution reaction to compare the properties of catalyst/support obtained. The results indicate that synthesized materials could represent a suitable candidate to be used use as anode in SPWE to catalyze the oxygen evolution reaction (OER).

*Keywords:* Water Electrolysis; Electrocatalyst; Oxygen Evolution Reaction.



**XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society  
Mexico, D.F. 2015**

**Physicochemical and stability study of Ir-Sn-Sb-O materials as catalyst-supports for the oxygen evolution reaction**

**N. J. Pérez-Viramontes<sup>‡</sup>, I. L. Escalante-García, C. Guzmán<sup>‡</sup>, M. Galván-Valencia<sup>‡</sup>, S. M. Durón-Torres<sup>‡\*</sup>**

<sup>‡</sup> Unidad Académica de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Siglo XXI, Carretera Zacatecas-Guadalajara Km. 6.0, Ejido la Escondida, Zacatecas, Zacatecas, México, 98160.

**ABSTRACT**

A mixed oxide powder material, with general formula Ir-Sn-Sb-O, was prepared in one-step synthesis by the thermal decomposition of the chloride precursors  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SbCl}_3$  in ethanol. This powder material is both an electrocatalyst and support for its possible use as anode in solid polymer electrolyte water electrolyzers (SPEWEs). Two theoretical atomic percent of iridium (10 and 40 at. % Ir) in the reaction mixture were considered to investigate the electrocatalytic activity of the mixed oxides toward the oxygen evolution reaction (OER) in acidic media. Preliminary results show that the mixed oxide material exhibited micrometric agglomerations of finer globular structures as observed from scanning electron micrographs (SEM). Additionally, the atomic composition of iridium was estimated to be near to the theoretical atomic percentages in the synthesis step for both mixed oxides materials, 10.7 at. % Ir for Ir-Sn-Sb-O (10) and, 45.0 at. % Ir for Ir-Sn-Sb-O (40) using energy dispersive X-ray analysis (EDAX) coupled to SEM. The present phases of the powder material and the particle size was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results indicated the presence of the iridium oxide, antimony oxide and metallic iridium in both materials. Overall, the particle size was estimated between 1 – 2 nm. The stability of the materials was evaluated by chronoamperometry (CA) at a potential of 1.55 V vs NHE during a period of 8 h, showing that the materials are stable. In order to evaluate the performance of the electroactivity of the material Ir-Sn-Sb-O (40), PEMWE single cell probe was realized. The results demonstrate a nanometric particle size with high stability for OER, thus the synthesized materials are suitable for their use as catalyst-support anode for PEM water electrolyzers.

**Keywords:** Iridium catalyst; oxygen evolution reaction, water electrolysis.

\*Durón Torres Sergio Miguel: Tel: +524929256690 Ext. 4655; e-mail: [durosasm@prodigy.net.mx](mailto:durosasm@prodigy.net.mx)



## Electrochemical study of Ir–Sn–Sb–O materials as catalyst-supports for the oxygen evolution reaction

N. J. Pérez-Viramontes<sup>1</sup> · I. L. Escalante-García<sup>1</sup> · C. Guzmán-Martínez<sup>1</sup> · M. Galván-Valencia<sup>1</sup> · S. M. Durón-Torres<sup>1</sup>

Received: 4 March 2015 / Accepted: 1 July 2015  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2015

**Abstract** A novel material, with a general formula of Ir–Sn–Sb–O, was synthesized for use in solid polymer electrolyte water electrolyzers (SPEWEs) by the thermal decomposition of the chloride precursors  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{SbCl}_3$  in ethanol. The material functions simultaneously as an electrocatalyst and support for the oxygen evolution reaction (OER). Two different  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  proportions in the reaction mixture were tested to observe the effect of this proportion on the electrocatalytic activity and composition of the materials. Physicochemical properties of Ir–Sn–Sb–O were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy. The electrochemical properties of the materials studied were measured using cyclic voltammetry, linear scan voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy. Mechanical mixtures of  $\text{IrO}_2$  with Vulcan carbon or antimony doped tin oxide were also tested with respect to the OER to compare the properties of Ir–Sn–Sb–O. The results indicate that the catalyst-support materials presented nanometric sizes (1–2 nm) and electrocatalytic properties similar to  $\text{IrO}_2$  supported on Vulcan carbon but with higher stability toward the oxygen evolution reaction. The synthesized mixed oxides could be a suitable anode material in SPEWEs.

**Keywords** Water electrolysis · Iridium electrocatalyst · Oxygen evolution reaction

✉ S. M. Durón-Torres  
duronsm@prodigy.net.mx

<sup>1</sup> Universidad Autónoma de Zacatecas, Unidad Académica de Ciencias Químicas, Campus Siglo XXI, Carretera Zacatecas-Guadalajara Km. 6.0, Ejido la Escondida, 98160 Zacatecas, Zacatecas, Mexico

### 1 Introduction

Hydrogen is the lightest and most abundant element in the universe. Due to the high energy contained in its diatomic molecular bond and because its oxidation product is water, hydrogen is considered to be a promising fuel for the clean energy generation. The ability to produce, store and distribute clean and pure hydrogen has been a major challenge that limits its use to date [1–3]. Water electrolyzers have been considered as a promising technology to efficiently produce clean hydrogen. Overall, a water electrolyzer uses electrical energy, ideally from a renewable source, to split liquid water into oxygen and protons in the anode, the solvated protons then migrate through an electrolyte to the cathode where they are electrochemically reduced to form molecular hydrogen. In the last years, solid polymer electrolyte water electrolyzers (SPEWEs) have received special interest because they can achieve high current densities, relatively high energy efficiency, and high hydrogen purity as compared with traditional alkaline water electrolyzers [4, 5]. However, the oxygen evolution reaction (OER) at the anode is the limiting step, consequently, high operational potentials are observed (>1.6 V vs. NHE) as compared with the thermodynamic electrode potential (1.23 V vs. NHE) [6]. Therefore, suitable catalysts and support materials are urgently required. To date, oxides with a rutile structure [7] such as iridium oxide ( $\text{IrO}_2$ ) or ruthenium oxide ( $\text{RuO}_2$ ) are commonly used as catalyst to facilitate the OER [8–10]. Besides their catalytic activity, these metal oxides have also exhibited good stability in highly acidic environments originated by the membrane inside the SPEWEs. Nonetheless, the use of noble metals in these catalysts increases the cost of the SPEWEs limiting, thus, their commercialization.