



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

"NUEVOS MATERIALES ANODICOS PARA LA INDUSTRIA ELECTROLITICA"

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

JOSE LUIS GARCIA VILLALOBOS





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente: Prof. Juan Genescá Llongueras.

Vocal: Prof. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

Secretario: Prof. Carlos Rodríguez Rivera.

1er. Suplente: Prof. Carlos Rosendo Arganis Juárez.

2o. Suplente: Prof. Marco Antonio Talavera Rosales.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Universidad Nacional Autónoma de México.
Facultad de Química .
Edificio D.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica.



Asesor: Dr. Juan Genescá Llongueras.



Sustentante: José Luis García Villalobos.

DEDICATORIAS

Especialmente a mis queridos padres:

*Sr. José Luis García Martínez y
Sra. Ma. Ofelia Villalobos Montañez*

por brindarme la vida y por enseñarme que no basta con
emprender un sueño sino que lo más importante es alcanzarlo.

A mis hermanas:
*Juliana García Villalobos
Elizabeth García Villalobos*

por las innumerables ocasiones en que me han apoyado.

Y ese pequeño ángel que resguarda nuestro hogar:

Fabiola García Villalobos

por regalarle al mundo su interminable sonrisa.

A mi querida novia:

Jessica Gálvez Ruiz

por su amor, paciencia y gran tenacidad para lograr que los
ideales se conviertan en realidades.

A la memoria de mis abuelitos:

*Sr. Bernardo Villalobos V.
y su Sra. Esposa Ma. Reyes Montañez C.
Sr. Cecilio García L.
y su Sra. Esposa Juliana Martínez D.*

porque en donde se encuentren siempre tendrán para mí una luz
de esperanza y serán partícipes de mis triunfos.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por cobijarme durante este periodo de mi vida.

A todos aquellos profesores de esta Institución por realizar tan importante labor de una manera honesta y dedicada.

Al Dr. Juan Genescá Llongueras por su calidad humana y por brindarme todo el apoyo para la realización de este trabajo.

A mis sinodales:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez
I.Q.M. Carlos Rodríguez Rivera
M. en C. Carlos Rosendo Arganis Juárez
I.Q.M. Marco Antonio Talavera Rosales

por obsequiarme parte de su tiempo para la revisión del presente.

A dos grandes personas:

Miguel Angel Hernández Gallegos
y Leobardo Fernando Martínez Castro

por sus acertados consejos y palabras de aliento.

A mis compañeros de Maestría:

Juan Manuel Romero Domínguez y
Carlos Alberto González Rodríguez

por sus palabras de superación y su forma de ser tan alegre y positiva.

A una pareja entusiasta:

Antonio Alonso Díaz Arriaga y
su Sra. Esposa Balbina Ojeda Ramírez

por compartir conmigo sus experiencias y anhelos.

A la Sra. Rosi y Marilú por haberme
proporcionado su valiosa ayuda.

A una persona muy trabajadora:

Sr. Gabriel Nieto R.

por sus enormes deseos de superación.

A mis compañeros de la carrera:

Alfredo Zavala, Manuel Rojas, José Trinidad Pérez, Marco Antonio Talavera, Eduardo Montoya, Roberto Sánchez, Claudia Flores, Armando Garnica, Juan Manuel Salgado, Juan Manuel De la Rosa, Lázaro López, Jorge Mondragón, Jorge Tellez, Joel Barón, y una lista interminable.

A todos ellos mil gracias.

*"La grandeza del ser humano
no se mide de los pies a la cabeza
sino de la cabeza al cielo"*

ÍNDICE

Abreviaturas

Introducción

Objetivos

CAPÍTULO 1. Generalidades.

1.1 Desarrollo histórico (1)

1.2 Fundamentos (4)

1.2.1 Celda Galvánica..... (6)

1.2.2 Celda Electrolítica (7)

CAPÍTULO 2. Selección de los Materiales.

2.1 Importancia tecnológica de la selección de los materiales de electrodo..... (1)

2.2 Componentes de la diferencia de potencial aplicado a una celda electrolítica

..... (11)

2.3 Estabilidad del electrodo..... (12)

2.4 Reacciones de electrodo de interés práctico..... (13)

CAPÍTULO 3. Características de los electrodos.

3.1 Características de los electrodos..... (14)

3.2 Estructura de los óxidos metálicos..... (17)

3.3 Factores que influyen la electrocatálisis de los óxidos..... (21)

3.4 Caracterización de los óxidos electrocatalizadores..... (23)

CAPÍTULO 4. Materiales Anódicos.

	Página
4.1. Anodos consumibles.....	(28)
4.1.1. Anodos de carbono.....	(28)
4.2. Anodos no consumibles.....	(31)
4.2.1. Mecanismos de reacción.....	(31)
4.2.2. Anodos metálicos.....	(33)
4.2.3. Óxidos de metales no preciosos	
4.2.3.1. Dióxido de plomo.....	(34)
4.2.3.2. Dióxido de estaño.....	(35)
4.2.3.3. Cerámicos a base de sub-óxidos de titanio.....	(37)
4.2.4. Óxidos de metales preciosos	
4.2.4.1. Anodos dimensionalmente estables (DSA®).....	(43)
4.2.4.2. Electrodo activado con platino.....	(47)
4.2.4.3. Modo de preparación de preparación de los DSA®.....	(52)
4.2.4.4. Estructura de la capa electrocatalítica.....	(54)
4.2.4.5. Mecanismo de funcionamiento.....	(56)
4.2.4.6. Mecanismo de desactivación de los DSA®.....	(57)
4.2.4.7. Nuevos sustratos para DSA®.....	(61)
4.3. Otros materiales.	
4.3.1. Espinelas.....	(62)
4.3.2. Electrodo de diamante.....	(64)

CAPÍTULO 5. Análisis de la información.

	Página
Análisis de la información.....	(68)

CAPITULO 6. Conclusiones.

Conclusiones	(74)
--------------------	------

CAPITULO 7. Bibliografía.

Bibliografía	(77)
Anexo. Lista de patentes	(81)

ABREVIATURAS

OER: siglas para la denominación de Reacción de Evolución de Oxígeno (Oxygen Evolution Reaction).

CLER: siglas para la denominación de Reacción de Evolución de Cloro (Chlorine Evaluation Reaction).

MSE: Molten Salt Electroplating.

TGA: Thermal Gravimetric Analysis.

DTA: Diferencial Thermal Analysis.

BET: Brunauer-Emmett-Teller Nitrogen Adsorption.

RBS: Rutherford Backscattering Spectrometry.

AES: Auger Electron Spectrometry.

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry.

EIS: Electrochemical Impedance Spectrometry.

INTRODUCCIÓN

En los procesos electrolíticos, el ánodo es la terminal positiva de la celda y el sitio donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Tanto el diseño del ánodo como la selección de los materiales para su construcción, han sido tradicionalmente el resultado de la optimización económica con respecto a los costos y variables de operación, que dependen de los requerimientos del proceso mismo. Muchos materiales empleados en la fabricación de ánodos metálicos son demasiado caros; sin embargo, su uso ha sido justificado debido a que mejoran el desempeño de las celdas electrolíticas y reducen los costos de operación. Una consideración adicional que tiene una gran influencia sobre la selección de los ánodos apropiados, tiene que ver con el medio ambiente.

Debido a lo antes señalado, el presente trabajo se concentra en el estudio realizado a los diferentes materiales anódicos, así como también recabar información útil sobre el desarrollo de nuevos materiales de electrodo como posibles alternativas para la sustitución de los actualmente utilizados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- Realizar una revisión bibliográfica de actualización en el desarrollo de nuevos materiales anódicos.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- Obtención y presentación de datos prácticos de los distintos materiales como son: pendientes de Tafel, velocidades de corrosión, densidades de corriente de intercambio, actividad electrocatalítica, etc.
 - Señalar las ventajas y desventajas de los diferentes materiales anódicos.
 - Indicar las posibles alternativas que podrían sustituir a los materiales anódicos empleados actualmente.
-

Capítulo I

GENERALIDADES

1.1. Desarrollo histórico

Los ánodos de zinc, plomo, plata y otros metales han encontrado su aplicación comercial en una gran variedad de usos desde el inicio del siglo. En 1950, la tecnología de los ánodos recubiertos tuvo un gran auge, cuando el nacimiento de la industria espacial y el desarrollo de los aviones de reacción (*jet*) expandieron la demanda de suministro de titanio. Mientras este metal fue evaluado en el transporte aéreo y en los programas espaciales por sus características relacionadas con su resistencia y peso, también presentó otros atributos importantes para ser utilizado como ánodo en la industria del cloro y la sosa, a saber:

- Su característica de metal válvula, por lo cual pasa la corriente únicamente en una dirección;
- su excelente resistencia a la corrosión en un medio rico en cloruros;
- y su buena conductividad eléctrica, la cual es mayor comparada con la del grafito.

Debido a que el titanio sufre oxidación bajo condiciones anódicas, es decir que se forma una capa de óxido eléctricamente resistiva sobre su superficie, este metal no es la opción ideal para su aplicación en esta industria. Por lo cual, la industria del cloro ha enfocado sus programas hacia el desarrollo de recubrimientos apropiados que hagan el empleo del titanio completamente práctico. Dichos programas han puesto atención en los metales del grupo del platino como ingredientes activos del recubrimiento. Algunas patentes fueron publicadas a finales de la década de los 50 para ánodos de titanio platinizados, utilizando catalizadores sobre el metal de soporte (Ti).

Durante la década de los 60, se publicaron un grupo de patentes británicas, en las cuales se hacía énfasis en mantener los metales preciosos en el recubrimiento en su forma metálica, en lugar de mantenerlos en estado oxidado. Esto se logró mediante la aplicación de una atmósfera reductora durante el proceso de termodepósito, utilizando agentes reductores en la formulación del recubrimiento, o el proceso de depósito electrolítico. Mientras que estos recubrimientos metálicos han encontrado aplicación en protección catódica y, en cierta proporción, en la manufactura de clorato de sodio, no han mostrado efectividad comercial en la producción de cloro.

Los ánodos para la industria del cloro se desarrollaron a finales de los 60, cuando algunas formulaciones se patentaron, las cuales no se basaban en el uso de metales del grupo del platino en sí mismos, sino que los recubrimientos contenían (y aún contienen) los óxidos de dichos metales o una mezcla de ellos con óxidos de metales válvula (como el óxido de titanio). En este caso, los óxidos metálicos más adecuados para ser usados como recubrimientos fueron los de rutenio e iridio.

Se han realizado otros electrodos en los cuales los recubrimientos están basados en óxidos de cobalto, sustituyendo así a los óxidos de metales preciosos. Esta tecnología fue desarrollada y patentada a una escala semi-comercial, pero las características de los recubrimientos del óxido de cobalto son inferiores a aquellas de los óxidos citados.

La tabla 1.1 muestra los ánodos que se han utilizado, y en algunos casos continúan vigentes, en los diferentes procesos electrolíticos:

Tabla 1.1. Materiales anódicos utilizados en la industria electrolítica [1].

Proceso (Aplicación)	Anodo
Electro galvanizado	DSA ^a , Pb, Zn
Protección catódica	Ti platinizado, DSA ^a , Zn, Mg, Pb-Ag, Al
Electrólisis de Na ₂ SO ₄	DSA ^a
Pintura Electroforética	Acero Inoxidable, DSA ^a
Producción de lámina de Cu	Pb, DSA ^a
Tratamiento de la lámina de Cu	DSA ^a , Acero, Ti platinizado
Electrobeneficio de Cu y Ni	Pb (para Cu: Pb-Sb-Ag)
Electrobeneficio de Zn, Cd, Mn y Cr	DSA ^a para Zn, Aleación de Pb (Pb-Ag)
Anodizado de Al	DSA ^a , Pb
Recuperación/Acabado metálico	DSA ^a , Pb, Ti platinizado
Electrodepósito de metales preciosos	Nb o Ti platinizados
Obtención de Al ^b y F ₂ ^b	Carbón, grafito Soderberg (precocido)
Producción de percloratos y persulfatos	Pt
Clorato y perclorato	PbO ₂ sobre grafito o Ti
Tratamiento de aguas de desecho	Pt, SnO ₂ , grafito
Producción de MnO ₂	Ti
Electrobeneficio de Mn	Aleación de Pb (Pb, 1% Ag)
Producción de Na, Li y Mg ^b	Grafito
Obtención de Cl ₂ , NaOH, e ClO ⁻	Grafito, DSA ^a

^a DSA^a: Siglas en inglés para la denominación *Anodos Dimensionalmente Estables*.

^b Producción por electrólisis de sales fundidas.

1.2. Fundamentos.

Para la comprensión de los procesos electrolíticos, es necesario tomar en consideración los fundamentos electroquímicos de las reacciones de transferencia de carga que se llevan a cabo en los electrodos. Este capítulo trata precisamente de establecer las bases de este entendimiento.

Una reacción electroquímica es un proceso¹ químico heterogéneo que involucra la transferencia de carga hacia o desde el electrodo, generalmente un metal, carbón o un semiconductor. Si la transferencia de esta carga es desde el electrodo, se dice que es un proceso catódico en el cual la especie estable es reducida. A este electrodo se le llama cátodo. Por el contrario, si la transferencia de carga es hacia el electrodo, la especie estable es oxidada y se dice que el proceso es anódico; y el electrodo recibe el nombre de ánodo.

Algunos tipos de reacciones catódicas y anódicas se muestran en la figura 1.1.

Desde luego, para que exista una reacción catódica debe existir una reacción anódica, en el caso más simple², para evitar la acumulación de carga positiva y carga negativa netas. Además la necesidad de mantener el balance de carga a través del sistema trae consigo otras importantes consecuencias:

1.- Para que se puedan acoplar ambas reacciones, los electrones deben pasar del ánodo al cátodo por algún medio.

¹ Debe entenderse como una serie de etapas, tales como adsorción y desorción de especies químicas, para la culminación de dicha reacción.

² Pueden existir más de una reacción catódica y más de una reacción anódica; de hecho, es un problema pues la mayoría de las ocasiones son reacciones parásitas, que entran en competencia con la reacción de interés.

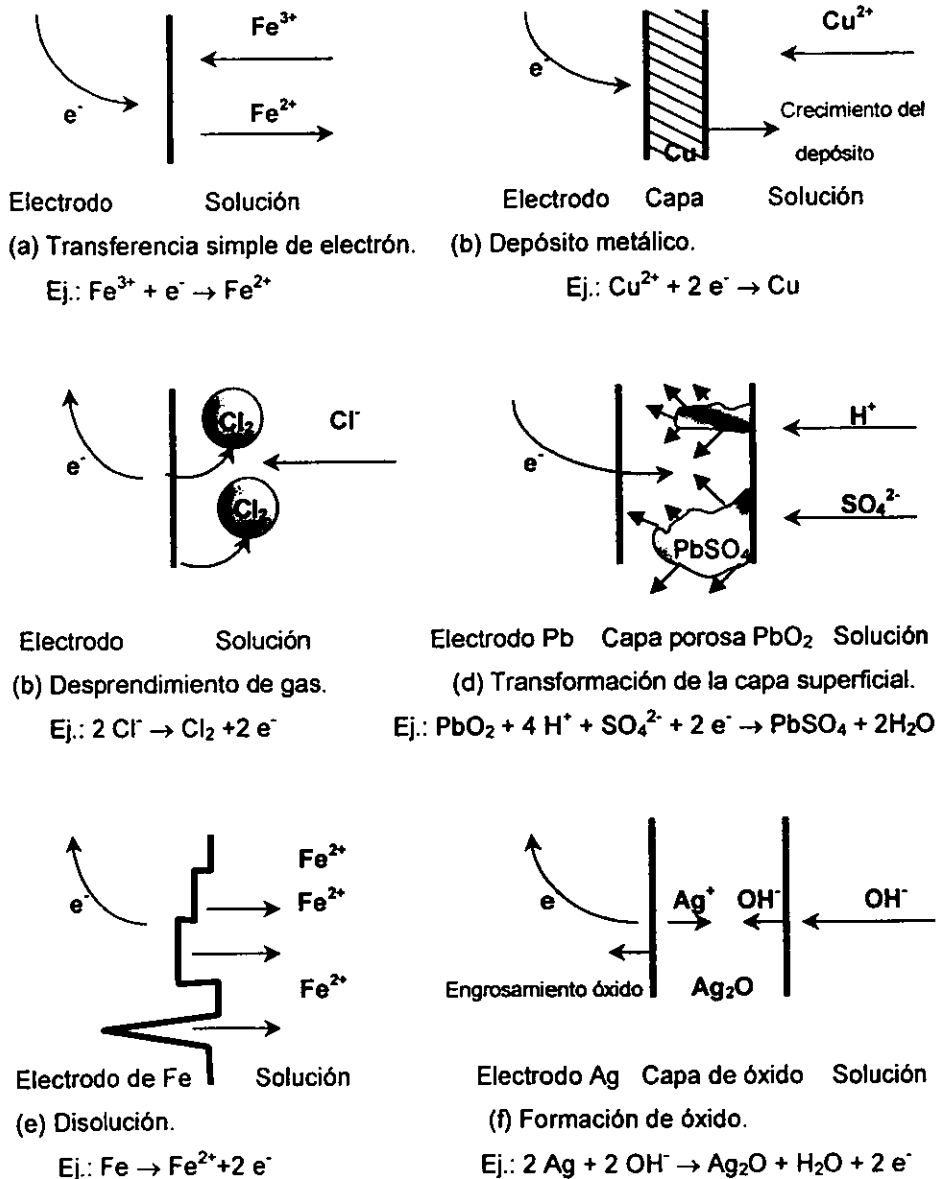


Figura 1.1 Tipos comunes de procesos de electrodo. Por simplicidad, no se muestran los iones del seno del electrolito (numéricamente en exceso) y los contra-iones.[2]

2.- Debe existir un mecanismo para el transporte de carga y masa entre los electrodos.

Las anteriores consecuencias nos conducen hacia los componentes que forman una celda electroquímica: el dispositivo medular de todo proceso electroquímico.

Una celda electroquímica está formada por dos electrodos, uno de ellos cátodo y por ende el otro ánodo, un conductor eléctrico cuya función es la de permitir el paso de los electrones, y un conductor iónico, cuya finalidad es permitir el flujo de masa y carga entre los electrodos, además de proporcionar las especies químicas involucradas en ambos electrodos.

Existen dos tipos de celdas electroquímicas: Celda galvánica y celda electrolítica.

1.2.1. Celda Galvánica.

Una celda galvánica es aquella en la cual la energía química³ es transformada en energía eléctrica. Desde el punto de vista termodinámico, una celda es galvánica cuando el cambio en Energía libre de Gibbs total⁴, ΔG , tiene un valor negativo; se dice que el proceso es espontáneo.

El valor negativo de la energía libre de Gibbs repercute directamente en el valor del potencial de celda, ΔE . De acuerdo a la relación $\Delta G = -nF\Delta E$, si ΔG es negativo, implicará que el valor del potencial tendrá que ser positivo para que se cumpla la igualdad, y así la condición de espontaneidad.

³ Inherente a las reacciones de oxidación y reducción.

⁴ Cambio de energía libre considerando ambas reacciones.

1.2.2. Celda Electrolítica.

Contrariamente a la celda galvánica, a una celda electrolítica se requiere suministrarle energía eléctrica para llevar a cabo la transformación química. Termodinámicamente, el valor de ΔG total para este tipo de celda tiene un valor positivo, lo que significa que es un proceso no espontáneo. De igual manera, la relación del potencial de celda y la energía libre, indica que el valor del potencial debe ser negativo, cumpliéndose así la igualdad.

En este tipo de celda es donde se sitúa el desarrollo del presente trabajo, buscando nuevos materiales que puedan competir como electrodos, proporcionando alternativas a los que actualmente son utilizados en la Industria Electrolítica.

La siguiente figura (Fig. 1.2) presenta un esquema de ambas celdas, mostrando las partes que las constituyen, polaridad de los electrodos y el sentido de la corriente (flujo de electrones).

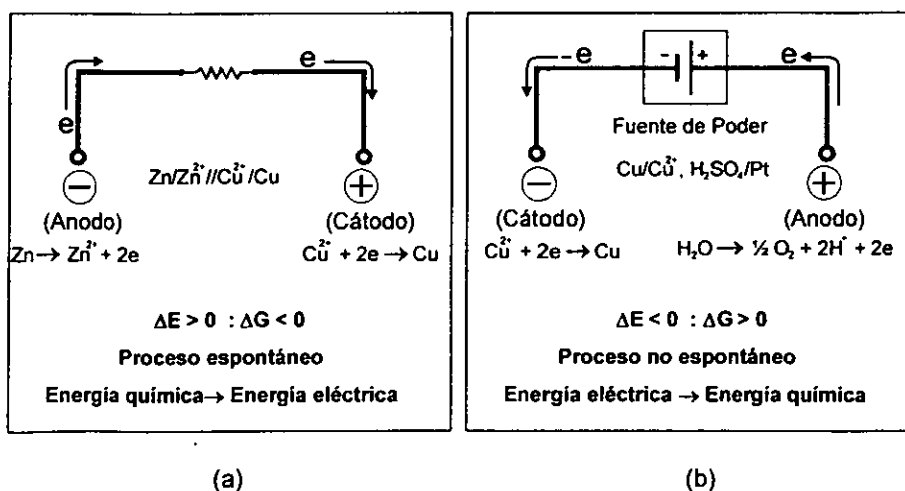


Fig. 1.2 Esquema de los dos tipos de celda. (a) Celda galvánica y (b) celda electrolítica.

Como ejemplos del primer tipo de celda se tienen las pilas y las celdas de corrosión, que a pesar de ser procesos de la misma naturaleza termodinámica, es decir que ambos son espontáneos, se contraponen desde el punto de vista de beneficios económicos, ya que la corrosión es uno de los problemas con los que la industria tiene que enfrentarse y representa altos costos en cambio de piezas (refacciones), mano de obra, tiempo de paro de planta, pérdidas de producto, pérdida de eficiencia y hasta pérdidas en material humano.

En el caso de las celdas electrolíticas a pesar de que implican procesos químicos no espontáneos y por consiguiente un gasto importante de energía para poder llevarlos a cabo, representan una inversión rentable como en el caso de la producción de cloro-sosa y la obtención de aluminio, cuya producción mundial es de 40 y 20 millones de toneladas por año, respectivamente [10].

De lo anterior, resalta la importancia de ambas celdas pues por un lado implican costos (corrosión) y por el otro representan la posibilidad de obtener ganancias (celdas electrolíticas), si es que se diseña y selecciona de manera adecuada a los materiales que conformarán dicho sistema electroquímico.

Capítulo 2

SELECCIÓN DE LOS MATERIALES

2.1. Importancia tecnológica de la selección de los materiales de electrodo.

La búsqueda de materiales alternativos para su desempeño como electrodos es importante, debido a que las reacciones electroquímicas son favorecidas sobre algunas superficies, bajo ciertas condiciones¹, y en otras no, es decir que existen superficies en las cuales cierta reacción es más rápida o más cuantitativa en comparación con otra, lo que los hace más selectivos con respecto a dicha reacción. Por lo tanto, cuando existe una reacción de interés que no es favorecida termodinámicamente frente a otra que está directamente en competencia con ella, el hecho de utilizar el electrodo adecuado, podrá invertir tales circunstancias a favor de la reacción deseada.

Un ejemplo de ello se da en la producción de cloro y sosa ($\text{Cl}_2\text{-NaOH}$): una de las más grandes aplicaciones de la Electroquímica y que se basa en la descarga anódica directa de los iones cloruro, donde la reacción lateral inevitablemente es el desprendimiento de oxígeno. Cabe mencionar que si bien en este caso la evolución de oxígeno es una reacción no deseada, es la reacción anódica más común acoplada con muchos procesos catódicos que ocurren en soluciones acuosas (electrólisis de agua, electrobeneficio de metales, etc.). En cualquier caso, la selección apropiada de los materiales de electrodo es un requisito *a priori* para la optimización de los parámetros de electrólisis.

¹ De potencial, densidad de corriente, pH, etc.

2.2. Componentes de la diferencia de potencial aplicado a una celda electrolytica.

Uno de los principales objetivos de la industria electrolytica es alcanzar una diferencia de potencial de celda, ΔV , lo más cercano posible al valor termodinámico, ΔE . La diferencia de potencial de celda puede dividirse en cierto número de componentes como muestra la Fig. 2.1, algunos de los cuales dependen de la magnitud de la corriente (I). Así, los términos de sobrepotencial para las reacciones anódica (η_a) y catódica (η_c), se incrementan logarítmicamente con I , mientras que la caída óhmica (IR) crece linealmente. Esto significa que los problemas por caída óhmica llegan a ser más importantes conforme se incrementa la velocidad de la electrólisis.

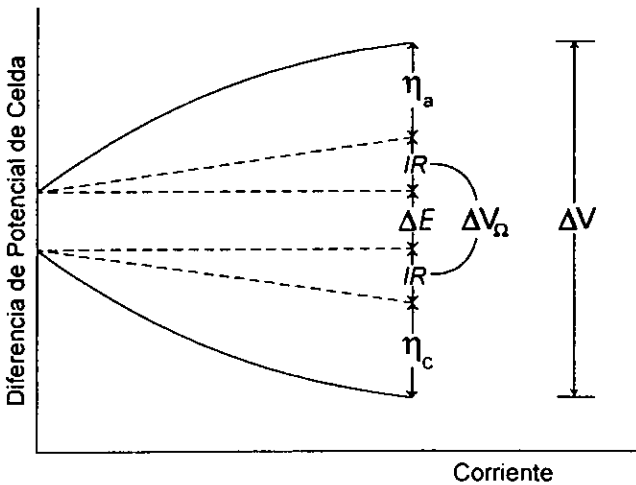


Fig. 2.1. Dependencia de los componentes de la diferencia de potencial aplicado a una celda de electrólisis en el flujo de corriente [8].

El minimizar los sobrepotenciales anódico y catódico es un problema de la electrocatálisis, mientras que la caída óhmica es, en principio, un problema del diseño de la celda, aunque ambas cantidades están frecuentemente relacionadas. El valor mínimo de ΔV para la electrólisis, esto es, el potencial de equilibrio ΔE , es determinado por la relación termodinámica de Nernst y no depende del material de electrodo. Sin embargo, puesto que el ahorro de energía requiere que la magnitud de ΔV sea lo más pequeña posible, la industria estudia la posibilidad de reemplazar algunos pares tradicionales de reacciones de electrodo que ocasionan grandes valores de ΔE , con algunas que generen valores menores de ΔE , donde la reacción auxiliar o sustituta sea designada adecuadamente. Como ya se mencionó, en la producción de cloro la reacción anódica principal es el desprendimiento de Cl_2 y, como regla, la reacción catódica es la liberación de H_2 (en solución alcalina), con un $\Delta E^\circ = 2.2 \text{ V}$. Si la reacción catódica es reemplazada por la reducción del oxígeno (cátodo de aire o de oxígeno [3]) el valor nominal de ΔE° llega a ser menor a 1 V, con una reducción teórica de ΔV de 30 % aproximadamente (aunque η_c será sustancialmente más grande en este caso).

2.3. Estabilidad del electrodo.

Como se puede apreciar en la figura 2.1, ésta no reproduce la situación real debido a que los sobrepotenciales y la caída óhmica (y también ΔE si las condiciones termodinámicas cambian), pueden cambiar con el tiempo (en su desempeño durante un periodo largo de tiempo), usualmente incrementando el valor de ΔV . Por lo que una ecuación más completa sería la siguiente:

$$\Delta V = \Delta E + \eta_a + \eta_c + \Delta V_{\Omega} + \Delta V(t)$$

donde el último término del lado derecho de la ecuación representa analíticamente la que es llamada "estabilidad del electrodo" en términos prácticos. $\Delta V(t)$ puede ser relacionado al deterioro de la superficie exterior del electrocatalizador y/o de la interfase capa activa/soporte en el caso de recubrimientos. Sin embargo, el desgaste del electrodo puede ocurrir también sin efectos eléctricos visibles hasta que el electrocatalizador es consumido en su totalidad. En tal caso, aunque el electrodo sea inestable, un incremento en ΔV se observa únicamente cuando aquel se colapsa abruptamente. Además del costo por la pérdida del material, si es que el recubrimiento contiene metales preciosos, los costos por mantenimiento se incrementan debido a la necesidad de reemplazar el electrodo o volverlo a recubrir.

2.4. Reacciones de electrodo de interés práctico.

Paralelamente al hecho de que las dos reacciones de electrodo se llevan a cabo de manera simultánea en una celda electrolítica, también ocurren reacciones que generan productos que no son de importancia comercial para la electrocatálisis. Entonces, la evolución de O_2 acompaña la mayoría de los procesos de electrosíntesis orgánica e inorgánica en soluciones acuosas, mientras que el H_2 se forma en el cátodo en la mayor parte de las celdas donde se lleva a cabo el proceso anódico. Tomando en consideración la importancia *per se* de la evolución de Cl_2 (una de las producciones electroquímicas más grandes), y también de la reducción de O_2 (especialmente en las celdas de combustible y en

las baterías), se puede entender con facilidad porque prácticamente el total de la investigación electrocatalítica está enfocada en la evolución de O_2 y Cl_2 como reacciones anódicas y la reducción de O_2 y la liberación de H_2 como reacciones catódicas.

Retomando al ejemplo de obtención de cloro y sosa, el desprendimiento de O_2 sería la reacción preferida con respecto a la formación de Cl_2 , desde un punto de vista termodinámico, aún en una solución que contenga cloruro. Sin embargo, el η_{O_2} es bastante alto, mientras que el η_{Cl_2} es despreciable a densidades de corriente prácticas (también porque $E < E^0$ debido a que $a_{Cl^-} > 1$ y $p_{O_2} \ll 1$ son las condiciones usuales) [4]. Por lo que la evolución de Cl_2 llega a ser cinéticamente preferida a $pH < 3 - 4$. Sin embargo, la evolución de O_2 permanece como reacción lateral (afectando la pureza del Cl_2 obtenido), cuya importancia se incrementa con el pH .

Debido a lo señalado, los ánodos metálicos han sido clasificados en dos grupos. El primer grupo, los ánodos que generan Cl_2 , encuentra su aplicación principal en la producción de cloro y sosa cáustica, clorato de sodio e hipoclorito de sodio. El segundo grupo, los ánodos que generan O_2 , no generan un producto rentable directamente, sino que facilitan la reacción catódica. Los usos comerciales incluyen al electrogalvanizado de alta velocidad del acero, electrobeneficio de metales base, operaciones de recubrimientos, protección catódica, pintura electroforética, en el tratamiento de la lámina de cobre, y más recientemente en la producción primaria de la misma.

Capítulo 3

CARACTERÍSTICAS DE
LOS ELECTRODOS

3.1. Características de los electrodos.

Los requisitos principales necesarios para un material de electrodo, útil para aplicaciones industriales, son listados en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Requisitos que deben reunir los electrodos [5].

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1. Area superficial grande.2. Conducción eléctrica alta.3. Buenas propiedades electrocatalíticas.4. Estabilidad química y mecánica durante un largo término en la interfase. soporte/capa activa y en la interfase capa activa/solución.5. Problemas mínimos de burbujas de gas.6. Selectividad mejorada.7. Disponibilidad y bajo costo.8. Seguridad para la salud. |
|--|

Qué tan conveniente sea un material para ser empleado en problemas prácticos, es resultado de la combinación de todas las características mencionadas en la tabla 3.1, sin embargo los puntos (2) y (4) son los que usualmente prevalecen conforme se emplean altas densidades de corriente. No obstante, las investigaciones insisten en el punto (3) debido a que involucra un gran número de conceptos.

Los óxidos de los metales de transición con conductividad metálica o quasi-metálica, son los que mejor satisfacen las características planteadas en la Tabla 3.1[6]; el descubrimiento [7] de que el desempeño de algunos óxidos de metales preciosos es mucho mejor que aquel de los propios metales, ha provocado un salto tecnológico en la industria electrolítica (en particular en las celdas de cloro-sosa).

Sería excepcional que todos los requisitos de la tabla 3.1 pudieran ser optimizados en un electrodo. Sin embargo, es práctica común que la elección del electrocatalizador se realice basándose en un equilibrio entre su actividad, estabilidad y costo. Mientras que el prototipo de esta clase de óxidos ha sido el RuO_2 , el cual es muy activo pero bastante caro, se han buscado otras alternativas para reemplazar este tipo de materiales con otros más baratos, aunque quizá con propiedades catalíticas no tan buenas. Por consiguiente, un excelente electrocatalizador cuyo desempeño se deteriore con el tiempo, es tecnológicamente menos interesante que un material de más baja calidad electrocatalítica pero de mucho mejor estabilidad a través de su vida útil (o tiempo de servicio).

Se han investigado un gran número de óxidos, y también se pueden clasificar en los grupos que muestra la tabla 3.2, de acuerdo a su arreglo cristalino. Como se puede inferir de la tabla, en la mayoría de las ocasiones, los óxidos no son utilizados individualmente para aplicaciones prácticas, es decir son mezclados con óxidos menos activos, pero de estabilidad química más alta. En este contexto, también los óxidos no electrocatalíticos son de gran interés, por ejemplo el TiO_2 y SnO_2 .

3.2. Estructura de los óxidos metálicos.

Los óxidos metálicos deben poseer conductividad eléctrica razonable para que funcionen adecuadamente como electrodos. Las conductividades que van desde metálicas (excelentes) hasta las más bajas (casi aislantes), son alcanzadas con estos óxidos seleccionando la composición y procedimiento de preparación

adecuados. Existen tres estructuras de los óxidos metálicos que son utilizadas comúnmente: (1) espinela, (2) perovskita y (3) del tipo rutilo.

Tabla 3.2. Oxidos usados como electrodos [5].

Tipo Rutilo	$RuO_2, IrO_2, MnO_2, PbO_2$ $PtO_2, OsO_2, ReO_2,$	Oxidos mezclados con SnO_2, TiO_2, Fe_2O_3 Oxidos activados SnO_2, MnO_2, PbO_2
Tipo Espinela	Co_3O_4 $Mco_2O_4, M = Ni, Mn, Cr...$ Fe_3O_4 $MFe_2O_4, M = Ni, Co, Mn...$	Oxidos activados Co_3O_4
Tipo Perovskita	$NiM_2O_4,$ $M'_{1-x}Sr_xMO_3$	$\left\{ \begin{array}{l} M = La, Pr, Nd... \\ M = Mn, Co, Fe, Ni \\ M' = La, Nd \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} x = 0;1 \\ LaCoO_3, LaNiO_3 \\ SrFeO_3 \end{array} \right.$
Otros óxidos	$NiO_x, PdO, M_xWO_3, Bi_2M_2O_7, M = Rh, Ru$ $Li_{0.5}Pt_3O_4, SrPd_3O_4, Ti_2O$ ABO_2	$\left\{ \begin{array}{l} A = Pt, Pd, Ag, Co \\ B = Co, Cr, Ru, Ir \end{array} \right.$
	$ABO_4 \cdot xMO_2$	$\left\{ \begin{array}{l} A = Al, Rh \\ B = Sb, Nb, Ta \\ M = Ru, Ir \end{array} \right.$

Otra familia interesante de óxidos metálicos que muestra resultados prometedores, sobre todo en la electroquímica del oxígeno, es la de los "pirocloros".

Los óxidos binarios con estructura espinela tienen la fórmula AB_2O_4 , en la cual A y B son cationes en los sitios tetrahédrico o octahédrico, respectivamente (ver figura 3.1 a). La celda unitaria tiene la fórmula $A_8B_{16}O_{32}$. Si todos los sitios B son ocupados por el mismo tipo de ión, la estructura es llamada espinela normal; por ejemplo, Co_3O_4 o $[Co_8^{2+}]_A[Co_{16}^{3+}]_B O_{32}$. Cuando el mismo tipo de catión ocupa

ambos sitios, A y B, la estructura es llamada espinela inversa, por ejemplo, Fe_3O_4 o $(\text{Fe}_8^{3+})_A(\text{Fe}_8^{3+} \text{Fe}_8^{2+})_B\text{O}_{32}$.

La composición básica de las perovskitas es dada por la fórmula ABO_3 , donde A es un catión grande y B es un catión más pequeño; en este caso son denominadas perovskitas del tipo ternario. Para perovskitas del tipo complejo, $\text{AB}'_x\text{B}''_{(1-x)}\text{O}_3$, B' y B'' representan diferentes estados de oxidación del mismo elemento. La estructura ideal es cúbica (ver figura 3.1 b), en la cual el catión A está en coordinación con 12 átomos de oxígeno y el catión B con 6 átomos. Este arreglo fue observado primero con el mineral perovskita (CaTiO_2), de ahí que se le haya dado el nombre a este tipo de estructura. La composición base, ABO_3 , puede ser modificada por la sustitución parcial de cationes A por cationes A', o de B por B', por ejemplo, $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ o $\text{AB}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_3$. Esta sustitución no solo cambia la composición sino también altera las propiedades fisicoquímicas, como resistividad y magnetismo. Un buen ejemplo de un óxido metálico con estructura tipo perovskita, el cual ha recibido considerable atención como electrocatalizador para la reducción de oxígeno, es el bronce de sodio-tungsteno (NaWO_3).

La estructura tipo rutilo (ver figura 3.1 c), se encuentra en los óxidos de los metales de transición con fórmula: AO_2 . Esta estructura presenta simetría tetragonal, y la celda unitaria contiene dos unidades moleculares: A_2O_4 . El catión está octahédricamente coordinado con 6 átomos de oxígeno. Entre los óxidos de metales de transición comunes que cristalizan en esta estructura, y que son utilizados en sistemas electroquímicos, se tienen los siguientes: MnO_2 , PbO_2 , RuO_2 , TiO_2 ; además, exhiben conductividades eléctricas que van desde metálicas

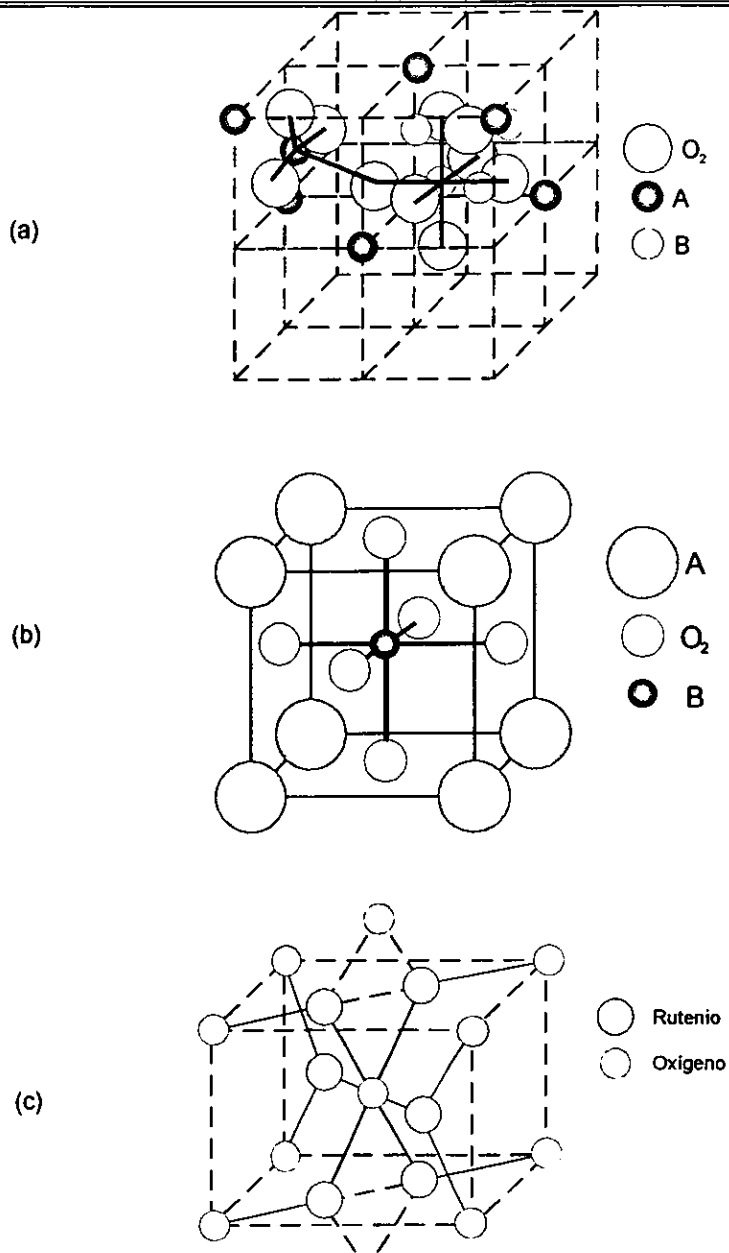


Figura 3.1. Representación de las estructuras de los óxidos metálicos: (a) Espinelas, (b) Perovskitas y (c) Rutilo.

(RuO₂: $2 - 3 \times 10^4 \Omega^{-1}/\text{cm}$, a temperatura ambiente), hasta aislantes (TiO₂: $1 \times 10^{-13} \Omega^{-1}/\text{cm}$, a temperatura ambiente). Existen mezclas de óxidos (ABO₄) con esta estructura, y la mezcla RuO₂-TiO₂ es con seguridad el mejor ejemplo de importancia en la industria electroquímica.

La composición de la estructura pirocloro puede ser representada como A₂B₂X₇ o A₂B₂X₆Z. Este tipo de estructura está formada de una red polihédrica de iones (BX₆)ⁿ⁻ unidos en las esquinas únicamente, con los cationes A llenando los intersticios. Los cationes más grandes (A), están coordinados con 8 átomos y se encuentran localizados dentro de un "escalenohedro". Los cationes más pequeños (B) están coordinados con 6 átomos y se encuentran localizados dentro de antiprismas trigonales. Los óxidos con estructura A₂[B_{2-x}A_x]O_{7-y} (A = Pb o Bi, B = Ru o Ir, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), prometen buenas propiedades catalizadoras, tanto para la reducción como para la evolución de oxígeno.

3.3. Factores que influyen en la electrocatálisis de los óxidos.

El objetivo esencial de la electrocatálisis como ciencia es establecer una base para determinar el diseño y la optimización de la catálisis. Las predicciones pueden formularse únicamente si los factores que son responsables de las propiedades electrocatalíticas son identificados. Existen diversos factores que pueden ser contemplados como importantes para gobernar la actividad catalítica de los electrodos de óxidos: geométricos y electrónicos. Aquellos listados en la tabla 3.3 se pueden distinguir en factores químicos (basados en la composición) y estructurales (principalmente basados en la morfología). La forma en la cual

dichos factores son investigados es monitoreando la variación en la velocidad de reacción conforme la naturaleza del catalizador cambia.

Tabla 3.3. Factores que gobiernan las propiedades electrocatalíticas de los óxidos [5].

- Naturaleza química del catalizador.
- Morfología (estado dispersado, tamaño cristalino, cristalinidad, distorsión de la red, etc.).
- No estequiometría (defectos iónicos, defectos electrónicos, propiedades redox del estado sólido, etc.).
- Propiedades magnéticas.
- Estructura de banda del óxido.
- Estructura electrónica superficial.
- Factores geométricos.
- Energía de estabilización de campo cristalino.
- Efectos sinérgicos (óxidos mezclados y activados (*doped*)).

Los óxidos pueden ser preparados anódica o térmicamente. La estabilidad del crecimiento de los óxidos generados anódicamente es, por regla general, más pobre [8] que aquella de los óxidos preparados por la descomposición térmica de los precursores apropiados. Esta última es la vía preferida en la preparación de electrodos para aplicaciones tecnológicas (ejemplo: electrodos dimensionalmente estables (DSA^{®1}). La temperatura y el procedimiento de preparación son, por lo tanto, variables adicionales y muy importantes, las cuales con frecuencia son despreciadas.

¹ Los electrodos DSA[®] convencionales consisten de una mezcla de óxidos ($\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$), preparados por descomposición térmica de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, adheridos a un sustrato metálico: Titanio (metal "válvula").

Como regla general, los electrodos son fabricados de un metal de soporte inerte (los ánodos son en su mayoría de titanio), recubiertos con una película relativamente delgada (algunos μm) de electrocatalizador. Debido a su estructura, estos sistemas son referidos como electrodos activados. Cada componente juega un papel bien definido: existe un electrocatalizador, un promotor de la estabilidad y uno encargado de mejorar la selectividad. La acción de cada componente depende de su estructura cristalina y electrónica, y del grado de mezclado con los otros componentes con el objeto de lograr un efecto sinérgico.

3.4. Caracterización de los óxidos electrocatalizadores.

Como se ha señalado, los óxidos pueden prepararse en varias formas; sin embargo el procedimiento que más se aplica es la descomposición térmica de los precursores apropiados, los cuales son disueltos en solventes adecuados y rociados sobre el soporte metálico. Los óxidos obtenidos generalmente presentan defectos estructurales, es decir son no estequiométricos, y sus propiedades están en función de la temperatura y procedimiento de preparación. Por lo que los óxidos obtenidos deben caracterizarse cuidadosamente de manera que sus propiedades superficiales y electrocatalíticas se puedan relacionar unas con otras. Las técnicas más utilizadas para la caracterización de los electrodos están reunidas en la tabla 3.4.

De las técnicas presentadas en la tabla, la voltametría cíclica (VC) es quizá la técnica electroquímica más versátil para el estudio de las especies electroactivas presentes en soluciones diluidas. Su versatilidad, combinada con la facilidad de

medición, ha resultado de gran utilidad en los campos de la Electroquímica, Química Inorgánica y Orgánica, y bioquímica. Los experimentos de voltametría cíclica (VC) son con frecuencia los primeros que se llevan a cabo en el estudio electroquímico de algún compuesto o superficie de electrodo determinados. La efectividad de la VC es resultado de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento *redox* sobre un amplio intervalo de potencial.

Tabla 3.4. Caracterización fisicoquímica de los óxidos [8].

Caracterización	Técnica
Descomposición térmica	TGA, DTA
Estructura de la red Cristalinidad Tamaño cristalino	Difracción de Rayos X
Área superficial Estructura electrónica	BET, Adsorción iónica Conducción eléctrica
Composición química { Másica (<i>Bulk</i>) Superficial Perfil	RBS, AES, XPS, SIMS,
Hidratación	Intercambio Calor de inmersión Técnicas nucleares
Propiedades ácido-base Punto de carga cero Carga superficial	Titulación potenciométrica Movilidad electroforética
Espectro superficial electroquímico Carga superficial electroquímica	Voltametría cíclica (VC) Impedancia (EIS) Cronocoulometría

Un método común en la determinación de la vida útil de los ánodos consiste en someterlos a ensayos acelerados en condiciones agresivas de densidad de corriente, solución electrolítica y temperatura. A pesar de que este tipo de ensayos proporcionan información útil para interpretar el comportamiento de los ánodos y las fallas observadas en condiciones reales, debe tenerse cuidado de no tomar como valor absoluto y único el tiempo de servicio que estos arrojan, puesto que en las condiciones del ensayo se está forzando a que ocurra determinado mecanismo de falla en los electrodos. Generalmente, al aumentar la temperatura de la solución y la densidad de corriente, el tiempo de servicio (*SL*: por sus siglas en inglés *service life*) disminuye.

Entonces, en función de lo que se desee evaluar sobre el electrodo, serán las condiciones experimentales requeridas (tabla 3.5, [29]) para llevar a cabo tal seguimiento.

Tabla 3.5. Sumario de ensayos acelerados para determinar la vida útil de un electrodo [29].

Ensayo	Propósito	Condiciones		
		[H ₂ SO ₄] (g/L)	Temperatura (°C)	<i>i</i> (A/cm ²)
A	<ul style="list-style-type: none"> • Comparar varias configuraciones. • Optimización de productos. • Control de calidad. 	150	60±1	3
B	<ul style="list-style-type: none"> • Detectar comportamiento fenomenológico. 	De 1.96 (pH=2 en Na ₂ SO ₄) hasta 150	40 - 70	1 - 3
C	<ul style="list-style-type: none"> • Evaluar el recubrimiento en diferentes condiciones experimentales y en presencia de otras sustancias. 	Variables		

Capítulo 7

MATERIALES ANÓDICOS

De manera general, los principales tipos de ánodos se pueden clasificar en dos grupos [10]: (1) "Anodos consumibles", para los cuales el material del electrodo interviene explícitamente en la semireacción que ahí sucede; (2) "Anodos no consumibles", en este caso la semireacción principal no provoca que intervenga el material del electrodo. En la tabla 4.1 se presentan algunos ejemplos de aplicación.

Tabla 4.1. Diferentes tipos de ánodos para procesos electrolíticos [10].

Anodo	Material		Ejemplo de utilidad
Consumibles	Plomo		Preparación de plomo tetra alquilo: $Pb + 4RMgBr \rightarrow PbR_4 + 4 MgBr^* + 4e^-$
	Magnesio		Electrosíntesis orgánica: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$
	Carbono		Preparación de aluminio: $C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$
No consumibles	Carbono		<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de flúor. • Preparación de bromatos, percloratos. • Preparación de ozono. • Electrosíntesis orgánica.
	Anodos metálicos	Pt sobre Ti/Pt	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de persulfatos, percloratos, periodatos, Ce(IV). • Reacción de Kolbe
		Metales válvula	Sustratos de DSA [®]
		Plomo	Sustrato de ánodos Pb/PbO ₂ en medio ácido.
	Oxidos de metales no preciosos	PbO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Preparación de percloratos, dicromatos. • Electrosíntesis orgánica.
		SnO ₂	Descontaminación del agua
		Cerámicos Ti _n O _{2n-1}	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento de afluentes. • Regeneración de Ce(IV), Cr(VI)
	Oxidos de metales preciosos	Ti/TiO ₂ -RuO ₂	DSA [®] -Cl ₂
		Ti/TiO ₂ -IrO ₂ y Ti-Ta ₂ O ₅ -IrO ₂	DSA [®] -O ₂

4.1. Anodos consumibles.

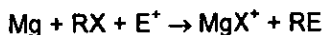
- Anodos de carbono en las celdas de preparación de aluminio en sales fundidas de criolita, a una temperatura cercana a 1000 °C. Este ejemplo será detallado más adelante (ver sección 4.1.1.).
- Anodos de plomo para el proceso de preparación de plomo tetra alquilo (*Proceso Naico* para obtener antidetonantes para la gasolina).



- Contra-electrodos de magnesio para electrosíntesis orgánica, para reducir electroquímicamente un halogenuro orgánico RX, y después acoplarse con un electrofilo E⁺ de enlaces C-C o C-heteroátomo; el contra-electrodo de magnesio desempeña el papel de ánodo soluble. Entonces:



Globalmente:



Los iones Mg²⁺ estabilizan el nucleófilo proveniente de la reducción del halogenuro.

4.1.1. Anodos de carbono.

El carbono es uno de los materiales de electrodo más antiguo que se conoce, y puede considerarse como ánodo o cátodo. En el presente trabajo interesa como

ánodo, principalmente en la producción de aluminio por medio de la electrólisis de alúmina en sales fundidas (*Proceso Hall-Héroult*).

La idea principal para la preparación de este metal con ánodos de grafito consumibles, puede describirse en términos de las siguientes reacciones:



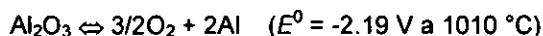
y



Sin embargo, una de las perspectivas para el progreso de esta industria [11], es la sustitución de los ánodos actuales por los llamados NCA (por sus siglas en inglés: *Non-Consummables Anodes*), la cual es atractiva por las siguientes razones:

- Los ánodos inertes no serían consumidos durante la electrólisis.
- El oxígeno, que se formaría en el ánodo, sería utilizado como subproducto económicamente rentable.
- Los problemas relacionados con la contaminación del medio de trabajo, serían reducidos.
- El diseño de la celda permitiría llevar a cabo la electrólisis con eficiencias de corriente más altas que las que se tienen con ánodos de carbono.
- Todos los puntos anteriores representarían un ahorro energético significativo.

En el caso de los NCA, la obtención del aluminio sería representada por el siguiente equilibrio:



La rapidez con que se deterioran los electrodos es un factor importante que influencia su desempeño para competir con los ánodos convencionales. A este

respecto se han observado algunos mecanismos a través de los cuales los electrodos fallan, i. e.:

- 1) El ataque directo del metal sobre el ánodo, frecuentemente muy localizado.
- 2) La formación de una película eléctricamente aislante que provoca la destrucción localizada del electrodo, debido al incremento en la densidad de corriente en esos puntos; esto se observa en electrolitos de $\text{CaF}_2\text{-LiF}$ que contienen SiO_2 .

Aún cuando no existan este tipo de fallas se presenta la disolución lenta de los ánodos de óxidos debido a que poseen cierta solubilidad en criolita. El óxido disuelto se reducirá en el cátodo contaminando el aluminio producido.

Entre los ánodos que han sido estudiados, tenemos los siguientes:

- **Oxidos:** Comprimidos en frío y sinterizados: Fe_3O_4 , SnO_2 , Co_2O_4 , NiO , CuO y Cr_2O_3 . Ferritas: $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$. El ZrO_2 estabilizado como posible material inerte para la producción de ánodos menos resistentes a la corrosión. Anodos basados en SnO_2 . *Cermets* que contiene Cu (NiFe_2O_4 , NiO y una fase metálica (Cu)).
- **Materiales refractarios:** Boruros, carburos y nitruros de metales de transición, por ejemplo: TiB_2 y mezclas de $\text{TiB}_2\text{-BN}$, TiC , ZrB_2 , MoSi y TiCr .
- **Metales:** Cu , Ni , Cr , Ag , Pt y Au .

4.2. Anodos no consumibles.

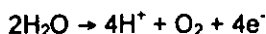
- Anodos de carbono para la producción de flúor en medio fundido KF-2HF 100°C , según:



- Anodos de grafito (en otro tiempo utilizados para la obtención de cloro mediante la electrólisis de soluciones acuosas de NaCl), o los actuales, DSA[®] del tipo Ti/TiO₂-RuO₂, según:



- Anodos de Pb/PbO₂ o DSA[®] del tipo Ti/Ta₂O₅-IrO₂ para el desprendimiento de oxígeno en medio ácido:



4.2.1. Mecanismos de reacción.

De acuerdo al mecanismo de reacción [12], se distinguen generalmente dos tipos de ánodos:

- 1) "No activos". Son los electrodos de simple transferencia de carga (como los electrodos metálicos de platino) que se comportan como bombas de electrones. Para este tipo de ánodos la constante de velocidad no dependerá mucho de la naturaleza del metal, sin embargo puede depender de la adsorción de compuestos en la superficie. También debe considerarse el efecto de la estructura de la doble capa.
- 2) "Activos". Son los electrodos de óxidos metálicos para los cuales el material catalítico interviene en el mecanismo de reacción sin ser consumidos conforme ésta ocurre. En este caso se trata de electrólisis indirecta. La idea principal es utilizar un par *redox*, electroquímicamente generado a partir del material catalítico, para que actúe como intermediario en el intercambio de electrones entre el electrodo y la especie que sufrirá la oxidación.

Un ejemplo que evidencia la intervención del material de electrodo en el mecanismo de reacción es el caso de los ánodos de Ni en medio acuoso alcalino,

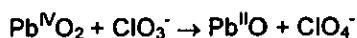
los cuales son recubiertos de una capa de hidróxidos. Así, numerosas moléculas orgánicas podrán ser oxidadas de acuerdo al siguiente mecanismo simplificado:



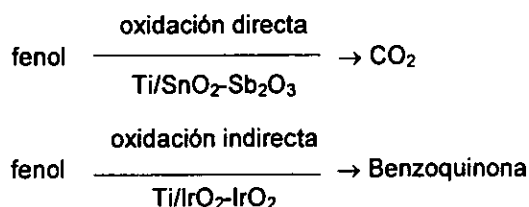
El radical $\text{RC}^\circ\text{HOH}$ interviene después en las otras reacciones que conducen a la formación del ácido carboxílico. La reacción global sería:



Existen, por otra parte, ciertas reacciones en las cuales interviene la transferencia de oxígeno sobre un electrodo recubierto de PbO_2 . Por ejemplo, la preparación de percloratos a partir de cloratos es caracterizada por el siguiente mecanismo:



Los productos de una reacción de oxidación de un compuesto en determinado medio pueden ser diferentes, según el tipo de material anódico:



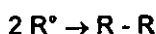
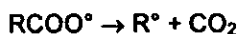
Se verá en la sección 4.2.4 dedicada a los DSA[®] del tipo Ti/MO_x , en los cuales el MO_x es el óxido de un metal precioso, que éste último participa en el mecanismo de reacción vía el par redox $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$ (por ejemplo: $\text{IrO}_3/\text{IrO}_2$).

A pesar del adjetivo de "no consumibles", que se les da a este tipo de electrodos, pueden sufrir el fenómeno de corrosión, o bien pasivación, a través de la cual el material se recubre de una capa poco conductora de compuestos (óxidos, fluoruros, etc.) que lo protege de la corrosión, pero que impide el paso de corriente de intensidad elevada (sección 4.2.4.6).

4.2.2. Ánodos metálicos.

Platino.

El platino, sobre el cual el oxígeno se desprende con un sobrepotencial elevado, es un material de electrodo bien adaptado para la preparación de persulfatos, percloratos, periodatos y Cerio IV en una solución de ácido nítrico o perclórico. También es utilizado para efectuar la *reacción de Kolbe*:



(Donde: RCOO° y R° designan las especies radicales). Sin embargo, su costo muy elevado evidentemente impide la utilización masiva de este metal. Las líneas de investigación se han centrado en depositarlo sobre diferentes materiales, incorporándolo en forma metálica (como partículas dispersadas) o en forma de óxido (ver sección 4.2.4.2).

Otros metales.

En el caso de otros metales, podemos hablar de ellos no propiamente como electrodos, sino como constituyentes de los ánodos, es decir funcionando como sustratos. Tenemos así los ejemplos siguientes:

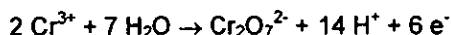
- Sustratos para DSA®: titanio, tantalio y niobio.
- Níquel en medio básico (el metal está recubierto de una capa de hidróxido).
- Plomo en ácido sulfúrico (el metal está recubierto de una capa de PbO₂).

4.2.3. Oxidos de metales no preciosos.

4.2.3.1. Dióxido de Plomo.

El PbO₂ depositado sobre un sustrato metálico (Pb, Ti) o carbono es un material poco costoso, de buena conductividad y sobre el cual el sobrepotencial del desprendimiento de O₂ es elevado. Se le utiliza industrialmente para las reacciones en las que interviene la transferencia de oxígeno (como en el caso de la oxidación de clorato a perclorato, regeneración de dicromato a partir de Cr(III)), y para la oxidación de un cierto número de compuestos orgánicos en ácido sulfúrico (oxidación de núcleos bencénicos a quinonas).

De los anteriores, la oxidación del ión Cr(III) a Cr(VI) es un buen ejemplo de electrólisis directa¹; la reacción representativa es la siguiente:



La principal aplicación de esta reacción es el uso del Cr(VI) como un oxidante regenerable en las industrias farmacéutica, electrónica y aeroespacial. Los ánodos que han sido utilizados son óxidos de plomo activados con antimonio o

¹ En este caso la oxidación de la especie se lleva a cabo sin el acoplamiento con el par redox del material catalítico.

acero inoxidable. Sin embargo, para medios que contienen especies más agresivas (F^-) existen electrodos más apropiados como aquellos de cerámicos modificados de PbO_2 basados en Ebonex[®] (ver sección 4.2.3.3).

El PbO_2 es generalmente estable a pH ácido, por ejemplo en ácido sulfúrico diluido, pero se corroe en ciertos medios como ácido clorhídrico y soluciones que contengan NO_3^- , NO_2^- y ClO_4^- .

La modificación de los depósitos de PbO_2 debido al bismuto aumentan la velocidad de transferencia del oxígeno sin ocasionar un desprendimiento importante de O_2 [13].

4.2.3.2. Dióxido de estaño.

Los electrodos compuestos de una película de óxido de estaño depositado sobre un sustrato metálico (ejemplo: Ti) han sido propuestos como ánodos para el tratamiento de aguas de desecho. Los métodos de oxidación electroquímica han proporcionado mayores eficiencias que los químicos para remover algunos contaminantes orgánicos (por ejemplo: compuestos fenólicos). A este respecto, la oxidación química del fenol por medio de O_3 o H_2O_2 con Fe^{2+} como catalizador, da una reducción del 30 % en TOC (por sus siglas en inglés: *Total Carbon Organic*). En contraste, el uso de oxidación electroquímica resulta en una remoción del 38 % y 90 % en TOC cuando se utilizan como ánodos Pt y SnO_2 activado, respectivamente. Estos últimos presentan una baja resistividad, altos sobrepotenciales para la evolución de O_2 y Cl_2 y una densidad de corriente de intercambio alta para la reacción: $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+} + e^-$. Los trabajos de Comninellis

[14] muestran que los electrodos del tipo Ti/SnO₂ conducen a una destrucción casi completa del fenol en CO₂, contrariamente a los ánodos tradicionales (PbO₂, Pt, IrO₂), para los cuales la tasa de oxidación es de 50 a 60 %.

Por lo tanto, un electrodo adecuado para la eliminación de contaminantes orgánicos debe presentar una característica principal: alto sobrepotencial para el desprendimiento de O₂, además, como ya se ha señalado, alta conductividad eléctrica y también buena estabilidad. Vicent *et al.* [15] encontraron que para electrodos de SnO₂ activados con antimonio y platino (Ti/SnO₂-Sb₂O₃-PtO), el incremento del espesor de la película formada aumenta su estabilidad; así como la presencia del platino. Ellos prepararon varios electrodos utilizando una mezcla de HCl + 10% SnCl₄.5H₂O + 1% SbCl₃ + 2.1% H₂PtCl₆ en etanol, repitiendo 15 veces el proceso de aplicación de tal mezcla sobre titanio, para los cuales obtuvieron un tiempo de vida de 425 h en H₂SO₄ 0.5 M y 0.04 A/cm², y 760 h en K₂SO₄ 0.5 M y 0.04 A/cm². De hecho, en las mismas condiciones de preparación, obtuvieron un valor de 1800 h en H₂SO₄ 0.5 M y 0.1 A/cm² para electrodos industriales utilizados en celdas filtro-prensa, empleando como sustrato Ti expandido. Correa-Lozano *et al.* [16] también evaluaron este sistema, con una variación: incorporando al IrO₂ entre el metal base y los óxidos de estaño y antimonio. La tabla 4.2 presenta los resultados que arrojaron las pruebas, de los cuales es notorio el incremento en el tiempo de servicio para el sistema Ti/IrO₂/ SnO₂-Sb₂O₅, y la menor pérdida del recubrimiento (SnO₂-Sb₂O₅). Además, se mantiene un sobrepotencial para OER más alto que el de Ti/IrO₂.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos por Correa-Lozano [16] para titanio recubierto con IrO_2 , SnO_2 y Sb_2O_5 .

Sistema	Tiempo de servicio (h) ^a	% Pérdida de peso ^a	b (mV/dec)		i_0 (A/cm^2) ^d
			i alta	i baja	
Ti/ IrO_2	----	----	120	70	1×10^{-5}
Ti/ SnO_2 - Sb_2O_5	12 ^b	80	120		1×10^{-9}
Ti/ IrO_2 / SnO_2 - Sb_2O_5	900 ^c	70	~ 120		---

^a Condiciones: $0.1 \text{ A}/\text{cm}^2$, H_2SO_4 1M y 25°C .

^b Ti/ SnO_2 - Sb_2O_5 ($100 \text{ g}/\text{m}^2$) y preparado a 550°C .

^c Ti/ IrO_2 ($10 \text{ g}/\text{m}^2$)/ SnO_2 - Sb_2O_5 ($30 \text{ g}/\text{m}^2$).

^d Referencia [15].

4.2.3.3. Cerámicos a base de sub-óxidos de titanio.

Es sabido que el óxido de titanio se forma en un amplio intervalo de formas no-estequiométricas. Sin embargo, tales estructuras fueron consideradas energéticamente desfavorables debido a la concentración de defectos en la red cristalina en los planos que colapsaran y alteraran su estructura, con la formación consecuente de distintas fases. El investigador en cristalografía de Rayos X, Magnéli, fue quien primero estudió estos materiales basados en el rutilo, TiO_2 , los cuales son llamados ahora fases Magnéli.

Las fases Magnéli se encuentran en una composición sub-estequiométrica de óxidos de titanio de fórmula general $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ con $4 < n < 10$. Estos son compuestos identificables y no simplemente TiO_2 activado, o mezclas casuales de TiO_x , donde $x < 2$. Algunos óxidos como Ti_4O_7 y Ti_5O_9 exhiben una conductividad eléctrica alta a temperatura ambiente. Por ejemplo, el Ti_4O_7 , la fase con la conductividad más alta, presenta un valor para un cristal puro de $1500 \text{ S}/\text{cm}$ [17].

Hayfield [18] fue quien primero discutió las propiedades electroquímicas de las fases Magnéli y después patentó la manufactura y usos de estos óxidos en

Electroquímica. Él llamó a los productos hechos de cerámicos materiales Ebonex[®]. El nombre es actualmente una marca registrada de *Atraverda Ltd* (Sheffield, UK).

Estos materiales presentan las siguientes características:

- Resistencia a la corrosión en medio acuoso que contenga F^- , Cl^- y en agua regia.
- Pueden ser operados como cátodo (en celdas para regenerar $Ce(IV)$) o ánodo (celdas para recuperación de cobre a partir de un flujo que contenga iones Cu^{2+} y EDTA (fácilmente oxidado en otros ánodos)).
- Exhiben una conductividad comparable a aquella del grafito (ver tabla 4.3). Su alta conductividad combinada con su alto nivel de estabilidad química lo hacen de gran interés como material electrocatalítico y de sustrato para la construcción de electrodos.
- Presentan una amplia ventana de potencial en electrolitos acuosos exhibiendo grandes sobrepotenciales para las reacciones de evolución de O_2 e H_2 , por lo que lo hace un material adecuado para el depósito de metales como el cobre, oro, níquel, paladio y platino, los cuales tienen fuerte adherencia a su superficie [19]. La tabla 4.4 muestra algunas condiciones típicas para el depósito de estos metales sobre Ebonex[®].
- Poseen excelente permeabilidad hacia los líquidos, haciéndolos de gran utilidad en recuperación de desechos que pasan a través de un flujo.
- Algunos procesos avanzados son capaces de producir materiales Ebonex[®] en una variedad de formas tridimensionales, tales como barras cilíndricas, tubos,

formas extruídas complejas, fibras, *pelets* y polvos, además de las formas más usuales: placas y mosaicos (*tile*); con la gran ventaja de generar electrodos con una área superficial grande.

- Los ánodos Ebonex® sin recubrir son pobres catalizadores para la OER. No obstante, la presencia de pequeñas cantidades de electrocatalizador (por ejemplo 15 g/m² de IrO₂) altera su comportamiento y puede soportar densidades de corriente de hasta 400 A/m² (figura 4.1). Estos electrodos han sido recubiertos con PbO₂ para generar ozono [20] y con RuO₂ para el desprendimiento de O₂.

Tabla 4.3. Resistividades comparativas de algunos materiales de electrodo [21].

Material	Resistividad ($\mu\Omega\text{cm}$)
Cobre	1.7
Aluminio	2.7
Plomo	20.6
Titanio	45
Ti ₄ O ₇	630
Carbón (grafito)	1375

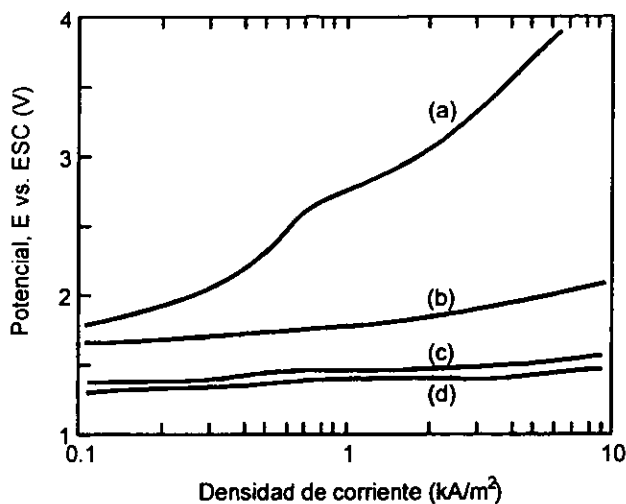


Figura 4.1. Curvas de polarización típicas para electrodos Ebonex® en H₂SO₄ 1 M. (a) Ebonex® sin recubrir, (b) Nb/Pt, (c) Ebonex®/IrO₂ y (d) Ti/IrO₂ [22].

Tabla 4.4. Condiciones típicas para el depósito de metales sobre Ebonex® [19].

Metal	Solución del baño electrolítico	Control del depósito	Espesor promedio del recubrimiento
Cu	75g/L CuSO ₄ 2.2 M H ₂ SO ₄ 50 mg/L de Cl ⁻ 1 g/L de glicol polietileno 6 mg/L DS4	$i = 10 \text{ mA/cm}^2$	1 -100 μm
Au	8.2 g/L Au como KAu(CN) ₆ 25 g/L ácido cítrico, NH ₃ , pH = 4	$i = 1 \text{ mA/cm}^2$	0.1 - 20 μm
Ni	300 g/L de NiSO ₄ 35 g/L de NiCl ₂ 40 g/L ácido bórico, H ₂ SO ₄ , pH = 3.5	$i = 20 \text{ mA/cm}^2$	100 μm

(Continuación...)

Pd	10 mM de PdCl ₂ 1 M de KCl, HCl, pH = 3	E = -50 mV vs ESC	1 - 5 μm
Pt	10 mM ácido cloroplátinico 1 M de HCl	E = -200 mV vs ESC	1 - 3 μm

Antes del uso de las fases Magnéli como materiales de electrodo, fueron estudiados algunos materiales cerámicos tales como las espinelas y perovskitas, para utilizarlos como materiales resistentes a la corrosión en aplicaciones electroquímicas. Sin embargo, solo fueron exitosos en circunstancias limitadas, por lo que los materiales Ebonex[®] están analizándose como una alternativa viable en aplicaciones tecnológicas como: generación de cloro, producción de clorato de sodio, dispositivos para electroflotación, materiales para baterías y en sistemas de protección catódica por corriente impresa. La tabla 4.5 resume algunas de las aplicaciones más importantes de los electrodos Ebonex[®].

Tabla 4.5. Algunas aplicaciones industriales para electrodos porosos Ebonex[®]: recubiertos y sin recubrir [22].

Tipo de recubrimiento	Aplicación	Electrolito (componente agresivo)	Máx. densidad de corriente registrada (A/m ²)
Sin recubrir	Esterilización de agua	Agua	1
	Electroclorinación	Cl ⁻	1
	Protección Catódica	Acido/O ₂ /F ⁻	1
	Electroforesis	Evolución O ₂	1
	Baterías	O ₂ /ácido/álcali	5 - 20
	Electrosíntesis	Depende aplicación	1 - 20

(Continuación...)

IrO ₂	Reciclado	Ac. minerales, 1% F ⁻	20
	Recuperación metálica	Varios ácidos	20
	Electrobeneficio	F ⁻	20
	Electrodeposición	Fluoroborato, EDTA	20
	Electrocloración (reversible)	Albercas Agua de mar	5 20
Pt	Electrosíntesis	Posible inactivación de Pt por compuestos orgánicos	20
	Acabado de metales	Acido crómico CN ⁻	20 20
Pt, Ir	Electrocloración	---	20
	Bipolos Cloro-Sosa	---	40
RuO ₂	Protección catódica	Acido / O ₂	20
RuO ₂ /IrO ₂ TiO ₂ y TiO ₂	Bipolos Cloro-Sosa	Desgaste por el Cl ₂ , resistencia por la formación de hidruro.	20 - 40
	Electrocloración	Operación reversible	---
PbO ₂	Regeneración de Cr (VI)	Soluciones de Cr, F ⁻	20
	Solución de anodizado	F ⁻	20
	Dstrucción de comp. orgánicos	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	10
	Generación de ozono	Fluoroborato, PO ₃ ⁻	10
	Regeneración redox	F ⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	20 - 30
	Electrólisis de HCl	Operación bipolar	20
SnO ₂	Oxidaciones anódicas	----	10
	Dstrucción de comp. orgánicos	---	10

Existen dos aspectos negativos que impiden su gran desarrollo comercial: su costo (costos energéticos inherentes al proceso "batch", costos asociados a la fabricación de conexiones durables en altas densidades de corriente) y su fragilidad.

4.2.4. Oxidos de metales preciosos.

4.2.4.1. Anodos dimensionalmente estables (DSA®).

En este grupo de óxidos necesariamente se tiene que considerar como punto de partida a los DSA®, bien conocidos en la industria, y cuya concepción se debe a Henry Beer en los años 60. Las siglas DSA® son una marca registrada de una filial de *Diamond Shamrock* (grupo *Nora*). En un principio estos ánodos estaban constituidos de un sustrato de Ti cubierto de un depósito de una mezcla de óxidos: RuO₂ y TiO₂. Actualmente este término designa a todos los electrodos que se basan en el mismo principio. Cabe señalar que el recubrimiento debe permitir el transporte de carga eléctrica entre el metal base y la interfase electrodo/electrolito; por ello se eligen de acuerdo a su:

- Alta estabilidad química y electroquímica y,
- habilidad para catalizar la reacción electroquímica deseada.

Entonces puede definirse en forma general a un DSA® de acuerdo a la siguiente fórmula:

DSA® = Metal Válvula + Mezcla de oxidos estabilizadores (conductores o no conductores) [24]

Se denomina válvula a un metal cuando la película del óxido que se forma sobre su superficie debido al ataque químico de agentes oxidantes, actúa como un diodo, es decir, que únicamente permite el paso de la corriente en una dirección. En el caso de la película pasiva que se forma sobre el titanio, ésta restringe la transferencia anódica de electrones casi por completo (10^{-9} kA/m²), mientras que la transferencia catódica ocurre via la banda de conducción [30]. Como ejemplos de metales válvula tenemos los siguientes: **titanio (Ti)**, **circonio (Zr)**, **tantalio (Ta)**, **hafnio (Hf)** y **niobio (Nb)**.

Por otra parte, en la tabla 4.6 se muestran algunos óxidos estabilizadores, los cuales son clasificados en función de su propiedad conductora.

Tabla 4.6. Óxidos estabilizadores.

Oxido	Conductor	No conductor
RuO ₂	✓	
IrO ₂	✓	
TiO ₂	Semiconductor	
Ta ₂ O ₅		✓
ZrO ₂		✓
HfO ₂		✓

En los electrodos de RuO₂ + TiO₂ es que, el RuO₂ promueve la actividad electrocatalítica de la película, mientras que el TiO₂ le imparte el carácter de inerte.

Los primeros electrodos de este tipo llamados algunas veces DSA[®]-Cl₂, apuntalan el destino de la preparación de cloro por la electrólisis de una solución acuosa de NaCl. En nuestros días ocupan la gran mayoría de las celdas

electrolíticas que producen este gas y también se encuentran en los procesos de obtención de clorato e hipoclorito. Su costo elevado es aceptable debido a que su vida útil es muy grande y que su utilización ha permitido trabajar a densidades de corriente altas (plantas EGL; por sus siglas en inglés: *Electro Galvanizing Lines*). Por ejemplo, el sistema $Ti/RuO_2-TiO_2-SnO_2$ (6 g de Ru/m^2) da una SL de 10 años en celdas de diafragma a $0.4 A/cm^2$, lo que significa una carga específica de $35000 Ah/cm^2$. Su densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) es $7 \times 10^{-9} A/cm^2$ [26]. En la tabla 4.7 se presenta una comparación en los valores de la diferencia de potencial aplicados a las celdas de cloro con ánodos de grafito y del tipo DSA®. Como puede observarse, las ventajas de estos últimos sobre el grafito es el bajo consumo energético resultante y su estabilidad dimensional (de ahí su nombre); además de que se reduce la actividad de renovación de las celdas debido a su duración en las condiciones operacionales, se obtienen productos más limpios de la electrólisis, se eliminan materiales que actúan en el deterioro del medio ambiente y se tiene una operación de las celdas más consistente y estable. La tabla 4.8 presenta los parámetros cinéticos para la CLER sobre diferentes superficies y bajo ciertas condiciones.

Tabla 4.7. Comparación paramétrica entre una celda con ánodos de grafito y otra con ánodos del tipo DSA® [27]

Tipo de ánodo	Densidad de corriente i (A/cm^2)	Sobrepotencial anódico η_a (V)	$ \Delta E $ (V)
Grafito	0.5	0.75	4.1
	1.0	1.50	5.1
DSA®	0.5	0.25	3.6
	1.0	0.43	4.1

Tabla 4.8. Datos cinéticos para la CLER en varios materiales [28].

Electrodo	Medio (Temp. [K])	i_0 (A/cm ²)	Pendiente de Tafel (mV/dec)
Pt	0.2 M Cl ⁻ + 1.2 M H ⁺ (298)	4.0×10^{-3}	120
	3 M NaCl (303)	6.7×10^{-3}	40
Ir	0.2 M Cl ⁻ + 1.2 M H ⁺ (298)	0.2×10^{-3}	120
RuO ₂	5 M NaCl (293)	6.3×10^{-4}	30 a bajo η
		3.5×10^{-4}	40 a alto η
IrO ₂	5 M NaCl (293)	4.0×10^{-2}	120 a bajo η
		1.2×10^{-3}	40 a alto η
Grafito	NaCl sat., pH = 0.5 (323)	1.2×10^{-3}	40 - 120
	4 M NaCl + 1 M HCl (323)	0.3×10^{-3}	101

Existen en la actualidad otros electrodos basados en el mismo principio: el tipo Ti/TiO₂-IrO₂ y Ti-Ta₂O₅-IrO₂, los cuales son especialmente destinados al desprendimiento de O₂, algunas veces llamados DSA[®]-O₂. Estos ánodos pueden operar bajo condiciones diferentes, que van desde suaves (electrólisis de agua, electrobeneficio de metales, protección catódica y electrosíntesis orgánica) hasta muy severas, tales como las prevalcientes en los procesos rápidos de electrodeposición (EGL), los cuales operan a densidades de 0.8-1.5 A/cm² [29] y a temperaturas de 40-60 °C en electrolitos ácidos que contienen iones sulfato.

Analizando el comportamiento de diferentes recubrimientos aplicados sobre el Ti, se confirma que el mejor para la OER en soluciones ácidas es: Ti/IrO₂ (70% mol)-Ta₂O₅ (30% mol) [24], con base a los conceptos de eficiencia anódica (Ah/cm² mol del componente activo (IrO₂)) y estabilidad. Comninellis y Vercesi encontraron que el sistema anterior mostró la SL más alta, de los nueve sistemas

que probaron: una eficiencia de $254 \times 10^5 \text{ Ah/cm}^2 \text{ mol IrO}_2$, del cual se obtiene un tiempo de 27 años en las siguientes condiciones: 0.75 A/cm^2 , $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y H_2SO_4 30% en peso.

Tomando en cuenta únicamente la actividad electroquímica, el mejor recubrimiento sería $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$, el cual, en soluciones ácidas, presenta pendientes de Tafel de 40 mV/dec , contra 60 mV/dec del sistema $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$ (o 120 mV/dec en altas densidades de corriente). Desafortunadamente, los recubrimientos a base de RuO_2 son inestables, puesto que el catalizador se oxida [30], de acuerdo a la siguiente reacción:



El PtO_x es menos estable que el IrO_2 en las mismas condiciones; no obstante, como se verá en la siguiente sección, el Pt mejora la actividad catalítica de ciertos sistemas.

Alves *et al.* [31] también determinaron el valor de la pendiente de Tafel para la OER sobre el sistema $\text{Ti/TiO}_2\text{-IrO}_2\text{-CeO}_2$ ($\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{0.4}\text{Ce}_{0.3}\text{O}_2$) en una solución de HClO_4 1 M + NaClO_4 1 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a saber: 30 mV/dec .

4.2.4.2. Electrodo activado con platino.

Aunque las aleaciones de Pb son utilizadas comúnmente como ánodos insolubles en el electrodeposición de metales, estas son atacadas por el medio electrolítico, aún en bajas densidades de corriente. En el electrogalvanizado de acero, las placas recubiertas son dañadas por los lodos atrapados entre la misma placa (cátodo) y las barras de contacto, por lo que es necesaria una etapa

posterior de filtración de la solución. Además, la renovación del ánodo genera un costo adicional. Por ejemplo, tomando como referencia el tiempo promedio de vida útil de un DSA[®] utilizado para la producción de cloro, se ha observado que si se emplea un ánodo de este tipo en el proceso EGL, durante el mismo lapso de tiempo (donde puede operar durante 8000 h a 0.8 A/cm^2 , antes de la desactivación), tendrá que ser recubierto de 6 a 8 veces.

Debido a esta situación, el desarrollo de ánodos recubiertos no consumibles para la industria del electrodeposito, se ha logrado con la introducción de los ánodos MODE[®] (por sus siglas en inglés: *Metal Oxide Dispersed Electrode*). Estos consisten en una serie de capas de óxidos de metales válvula, óxidos catalizadores y platino dispersado (Figura 4.2). El MODE[®]-H fue utilizado como ánodo no consumible para electrodepositar Cu y Sn, a una densidad de corriente menor a 5 A/cm^2 en una solución ácida de iones sulfato. El SL resultó más de un año bajo condiciones normales de operación de la planta. Kamegaya et al. [34] evaluaron los ánodos MODE[®]-H y MODE[®]-J. Como se observa en la figura 4.2, la diferencia entre ambos es, que el MODE[®]-J tiene una capa de óxido de metal válvula (Ta_2O_5) entre el Pt dispersado y el catalizador (IrO_2). Entonces el MODE[®]-H sería: $\text{Ti/TiO}_2\text{-Pt/IrO}_2$; y el MODE[®]-J: $\text{Ti/TiO}_2\text{-Pt/Ta}_2\text{O}_5\text{-IrO}_2$.

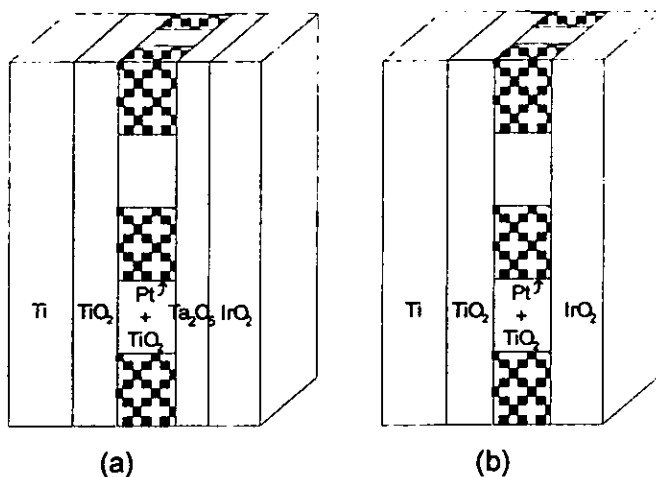


Figura 4.2. Esquema de la estructura del (a) MODE[®]-J y (b) MODE[®]-H [34].

La figura 4.3 muestra una comparación en el consumo de la masa activa (IrO₂), en los dos tipos de electrodos, en distintas soluciones.

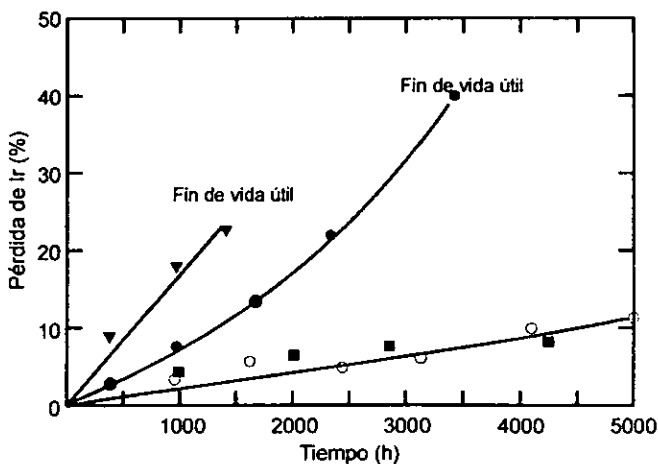


Figura 4.3. Consumo de la masa activa de MODE[®] en un ensayo de laboratorio a 60 °C y 1.35 A/cm². MODE[®]-J: (○)H₂SO₄ 1M + Na₂SO₄ 1M; (■) ZnSO₄ 1M + Na₂SO₄ 0.7M; (●) Solución de electrodeposición de Zn tomada de una planta. MODE[®]-H: (▲)Solución de electrodeposición de Zn tomada de una planta [34].

De la gráfica anterior se observa que los resultados obtenidos con la solución ácida de Na_2SO_4 son prácticamente iguales que los obtenidos con la solución fresca de $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. También se nota, que para un tiempo dado (por ejemplo: 3000 h), el porcentaje de pérdida del catalizador es mayor para la solución tomada de la planta (del ejemplo: 35%) que para la solución fresca (~5%). El análisis químico reveló que la solución de la planta estaba contaminada con trazas de Pb y Mn, los cuales seguramente vienen del uso de los ánodos convencionales de Pb.

En la tabla 4.9 se resumen los resultados generados por los autores:

Tabla 4.9. Datos cinéticos para los ánodos MODE[®]: tipo H y J.

Electrodo	% de pérdida de masa activa ^a	Velocidad de degradación de la masa activa (% cm^2/Ah) ^b	b (mV/dec)
MODE [®] -H	25	1.5×10^{-3}	80-100
MODE [®] -J	40	2.0×10^{-4}	80

^a Solución tomada de un proceso EGL.

^b Solución: Na_2SO_4 0.7 M + ZnSO_4 1 M + H_2SO_4 1 M.
Condiciones en ambos casos: 1.35 A/ cm^2 y 60 °C.

De los datos anteriores, el que tiene relevancia por su aplicación directa es el de la velocidad de degradación de la masa activa por la siguiente razón: Si se considera que un MODE[®] ha perdido su actividad catalítica cuando de ha disuelto el 85% de su masa activa, y como se conoce la densidad de corriente de operación, entonces se podría determinar el tiempo de vida útil del electrodo, de acuerdo a:

$$t_{SL} = (\% \text{ disuelto}) / (8760 * V_{\text{degradación}} * i)$$

Por ejemplo:

i (A/cm ²)	Tiempo de servicio o vida útil (años)	
	MODE [®] -H	MODE [®] -J
1.35	4 meses	5
0.5	1	13

De los valores calculados es fácil determinar que el ánodo MODE[®]-J presente un tiempo de vida útil mayor, gracias a que el Ta₂O₅ previene la penetración de la solución electrolítica a través de la película del TiO₂, el cual contiene las partículas de Pt.

Existen otros sistemas más simples en los cuales los óxidos como TiO₂ y HfO₂ modifican sus propiedades electrocatalíticas gracias a la activación con Pt. Los ánodos comercialmente existentes se componen de un sustrato de Ti recubierto de Pt, el cual es electroquímicamente depositado, y tienen las mismas propiedades que los electrodos metálicos de Pt. Rojas *et al.* [35] encontraron que los electrodos modificados Ti/TiO₂-Pt presentan una actividad catalítica intermedia para OER y CLER, entre las obtenidas para el Pt y el TiO₂, siendo los sitios activos la superficie del platino. La figura 4.4 muestra como los valores de las pendientes de Tafel se aproximan a los del Pt puro, a saber: 120 mV/dec para OER y de 30-40 mV/dec para CLER. De la gráfica, se pone de manifiesto que la CLER es favorecida en este sistema.

El efecto del activador se observa mejor en electrodos del tipo Hf/HfO₂-Pt [36] por el hecho de que se encontró una transición en el comportamiento a bajos contenidos de Pt: desde un carácter de semiconductor tipo-n a uno aislante. Por

otra parte, en un alto contenido de Pt, la reacción de crecimiento del óxido entra en competencia con la OER, la cual prevalece sobre la primera.

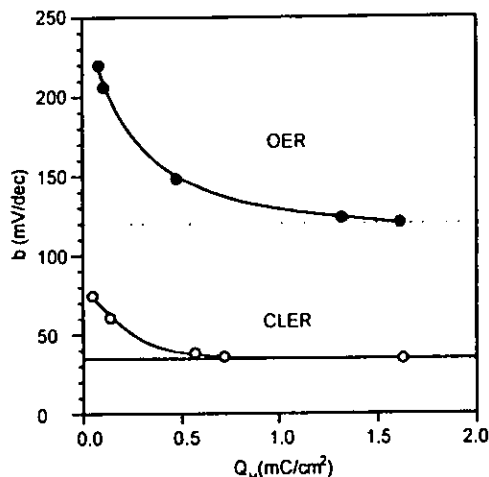


Figura 4.4. Pendiente de Tafel vs. Cantidad de platino (Q_H (carga de adsorción de H_2): Criterio utilizado para estimar la concentración superficial del Pt, obtenida de la integración de la curva voltamétrica i-E), para la OER y CLER. Las líneas discontinuas indican los valores para el Pt [35].

El platino también puede ser incorporado al recubrimiento en forma de óxido [37]. La sustitución del TiO_2 por el PtO_x en electrodos TiO_2-RuO_2 , resulta en cierta inhibición de la CLER. En un alto contenido de PtO_x (70% mol) y una baja concentración de iones Cl^- , la OER es la predominante. Esto es fundamentado por el cambio en la pendiente de Tafel de 31 a 50 mV/dec para el electrodo $Ti/TiO_2-RuO_2.PtO_2$ ($Ru_{0.3}Pt_{0.4}Ti_{0.3}O_2$) en $NaCl$ 0.5 M. Para contenidos de $PtO_x < 30\%$ mol la pendiente fue 31 ± 1 mV/dec.

4.2.4.3. Modo de preparación de los DSA.

El principio del procedimiento de depósito de los óxidos se puede encontrar descrito en la literatura [6], y no ha sufrido grandes modificaciones después de que fuera patentado por Beer (1966) [7]. Como primer paso, el sustrato metálico (con mayor frecuencia titanio), sea en forma de placa o de malla, es decapado. Después se aplica sobre él una solución alcohólica de sales precursoras (por ejemplo, una solución de $TaCl_5$ y $IrCl_4$) y se seca a temperatura moderada (≈ 100 °C) para que el sustrato se impregne debido a la evaporación del solvente. La secuencia de aplicación-secado se recomienda varias veces a fin de que se logre un buen espesor (2-3 μm). Las sales precursoras son por último descompuestas térmicamente en presencia de aire, a temperaturas del orden de 500 °C, a fin de formar los óxidos correspondientes (en el ejemplo: Ta_2O_5 y IrO_2). La operación es repetida varias veces hasta alcanzar una capa de espesor suficiente. Un estudio de la oxidación térmica del titanio [39], mostró que este metal no debe ser tratado a temperaturas mayores a 560 °C (valor en el cual se da el principio de la oxidación) a fin de evitar que sea recubierto por una película de óxido eléctricamente aislante. Da Silva *et al.*, [40], encontraron que las películas (2 μm) de óxidos preparadas térmicamente a 400 °C, de composición nominal $Ir_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ (TiO_2 - IrO_2), proporcionaron la mejor superficie catalítica para la OER en medio ácido.

Cabe señalar que con respecto a la técnica de recubrimiento del sustrato, existen diversas formas de aplicar la solución precursora, es decir: por medio de una brocha o pincel, por rociado (*spray pyrolysis*)[41], por inmersión y por el método de descomposición térmica rápida del precursor [33]. Cuando se emplean

los tres primeros procedimientos, las condiciones de la atmósfera y de temperatura deben ser optimizadas para prevenir la posible oxidación del metal de soporte. En cambio, cuando se utiliza la descomposición rápida del metal precursor por medio de inducción electromagnética, se pueden crear condiciones reductoras y así evitar la eventual oxidación del sustrato. Sin embargo, se espera que disminuya la SL y que la actividad electrocatalítica, si no es mejor, al menos sea diferente.

4.2.4.4. Estructura de la capa electrocatalítica.

El poder electrocatalítico depende mucho del modo de preparación. Este es aportado esencialmente por el óxido del metal noble (IrO_2 u RuO_2 ; cerca de 30 % mol). El segundo óxido (Ta_2O_5 u TiO_2 ; cerca de 70 % mol) será el estabilizador, como se ha determinado en la sección 4.2.4.1, un dispersador del catalizador y favorecedor de la adherencia al sustrato. El óxido resistente a la corrosión en el medio posee, sin embargo, un cierto carácter aislante; de hecho, el recubrimiento puede ser inducido a mejorar su conductividad eléctrica agregando pequeñas cantidades de agentes activadores (*dopants*) tales como: óxidos de Co, Ni, Sn y Mn.

La calidad del recubrimiento de un DSA[®] por medio de la técnica de descomposición térmica depende de [24]:

- La naturaleza de las sales solubles y de su solvente,
- la concentración de la solución entonces formada,
- la técnica de aplicación de la solución,

- el número y espesor de las capas de recubrimiento aplicadas
- y de la temperatura y tiempo de recocido.

Considerando todas estas variables, resulta difícil proporcionar la información general referente a la estructura del recubrimiento. Algunos trabajos [24] han mostrado que es posible encontrar, según la temperatura del tratamiento térmico, pequeños cristales de óxidos aglomerados (como IrO_2) y fases amorfas (como Ta_2O_5). Roginskaya y Morozova [42] han propuesto (para los recubrimientos TiO_2 - RuO_2) una estructura compuesta de racimos de talle nanométrico de óxidos de Ti y de Ru hidratados distribuidos en una matriz amorfa porosa.

Sin embargo, el análisis por SEM ha mostrado una estructura superficial típica para ánodos de TiO_2 - RuO_2 en forma de barro fracturado, como se muestra en la figura 4.5.

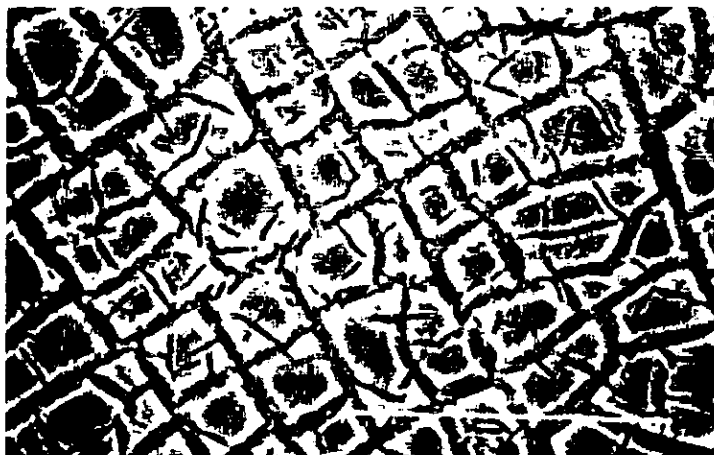


Figura 4.5. Fotografía de un sistema Ti/TiO_2 - RuO_2 [1].

4.2.4.5. Mecanismo de funcionamiento.

Como se señaló en la sección 4.2.1, se llaman electrodos "no activos" aquellos que no participan explícitamente en el mecanismo de oxidación. En este tipo de ánodos es posible oxidar completamente las moléculas orgánicas a CO_2 (por ejemplo del fenol). Por el contrario, la oxidación del fenol sobre un DSA[®] a base de IrO_2 producirá hidroquinona y benzoquinona. Simond *et al.* [43] propusieron un mecanismo para el funcionamiento de estos electrodos "activos" que participan efectivamente en el mecanismo de oxidación en la medida en que se forme un óxido en el cual el metal se encuentre en un estado de oxidación superior (en este caso: IrO_3); este último compuesto se oxida después de la molécula orgánica (ver figura 4.6).

Según Simond y Comninellis [44], como el potencial termodinámico del par $\text{IrO}_2/\text{IrO}_3$ (1.35 V) es superior al del par $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ (1.23 V), la oxidación selectiva del compuesto orgánico se lleva a cabo simultáneamente con el desprendimiento de O_2 .

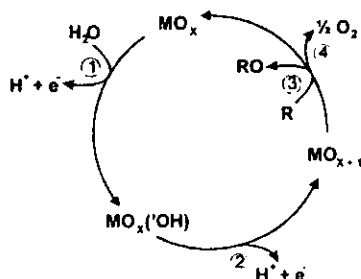


Figura 4.6. Representación esquemática de la oxidación de un compuesto orgánico R sobre un electrodo que se compone de un óxido electrocatalítico MO_x ($\text{M} = \text{Ir}$ o Ru), según Simond y Comninellis [44]. (1) Descarga de H_2O ; (2) formación del óxido con estado de valencia mayor; (3) oxidación orgánica y (4) evolución de oxígeno.

4.2.4.6. Mecanismo de desactivación de los DSA®.

La vida de duración de estos electrodos no es infinita. A través del tiempo, el electrodo se "desactiva" provocando un aumento en la diferencia de potencial entre las terminales de la celda electrolítica que se desvía en forma inaceptable a partir de cierto valor. Entonces, el ánodo debe ser "reactivado" si es posible o definitivamente cambiarlo. Las causas de esta desactivación son múltiples y deber ser analizadas tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial; para el último caso los resultados de las pruebas son generalmente diferentes y muy difíciles de interpretar (a causa de las impurezas presentes). La vida útil de estos electrodos depende, en general, de la temperatura y de la densidad de corriente, como en el caso de los DSA® del tipo $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$ utilizados para el desprendimiento de O_2 en ácido sulfúrico 150 g/L. La vida de duración disminuye por las densidades de corriente y temperaturas crecientes. Según Martelli *et al.* [29], la desactivación puede deberse a alguna de las siguientes causas:

- Pasivación del metal base.
- Disolución del recubrimiento. Este fenómeno se presenta en ocasiones cuando el electrolito contiene impurezas como los iones F^- , capaces de acomplejar a los iones Ta^{5+} o Ti^{4+} presentes en el recubrimiento.
- Desprendimiento de partículas del recubrimiento. Se debe a tres razones: 1) Al ataque del metal subyacente por el electrolito, sobre todo si es ácido y contiene iones F^- , 2) al desprendimiento de gas en el interior de los poros y las fracturas del recubrimiento, produciendo tensiones mecánicas y disminuyendo

así la adherencia del mismo, y 3) a la erosión mecánica debido a las condiciones hidrodinámicas.

- Daños mecánicos (abrasión, choques).
- Causas simultáneas.

La tabla 4.10 presenta en forma generalizada el efecto de algunos mecanismos o factores sobre la desactivación de los electrodos.

Tabla 4.10. Generalización tentativa de los mecanismos de desactivación [29].

Mecanismo	Densidad de corriente media	Densidad de corriente alta
Daños mecánicos	Siempre posible	Siempre posible
Consumo del catalizador	Muy probable	Posible en presencia de impurezas
Pasivación	Poco probable	Muy probable
pH	No tiene influencia	
Temperatura	Tiene fuerte influencia	
F ⁻	Extremadamente peligroso	
Otros (Sr, Pb, etc.)	Por ser evaluados	
Corriente inversa	Fuerte influencia en presencia de metales (Cu, Zn)	

Se Considera ahora la causa principal: **la pasivación**. Es frecuente encontrarla cuando se opera en altas densidades de corriente y es atribuida a la formación de una capa aislante de óxido entre el sustrato metálico y el recubrimiento activo. Según Martelli y colaboradores [29] existe inicialmente, entre el metal y el recubrimiento, una capa de composición diferente a aquella del recubrimiento, formada durante la descomposición térmica de las sales

precursoras, y a través de la cual la corriente puede pasar por efecto túnel debido a que ésta es muy fina y se compone de numerosos defectos. Su composición es por ejemplo TiO_{2-x} en el caso de un sustrato de titanio (ver figura 4.7).

El incremento en el espesor de la película pasiva puede permitir el transporte de los iones O^{2-} a través del recubrimiento catalítico y la capa intermedia; la película aislante que se forma depende del metal base M (figura 4.7b). Si los iones M^{z+} y los iones O^{2-} pueden migrar a través de la capa intermedia, entonces la película aislante que se forma también depende del recubrimiento (figura 4.7c). La nucleación (formación del óxido aislante) comienza en ciertos sitios preferenciales, después continúa extendiéndose lateralmente pues la pasivación local trae consigo un aumento en la densidad de corriente alrededor de la zona pasiva y acelera el proceso de pasivación de una nueva porción del electrodo. La pasivación es favorecida por la presencia de impurezas en el electrolito que pueden generar localmente depósitos de compuestos poco conductores, lo cual resulta en distribuciones de corriente poco homogéneas, con densidades de corriente localmente elevadas y como consecuencia la pasivación.

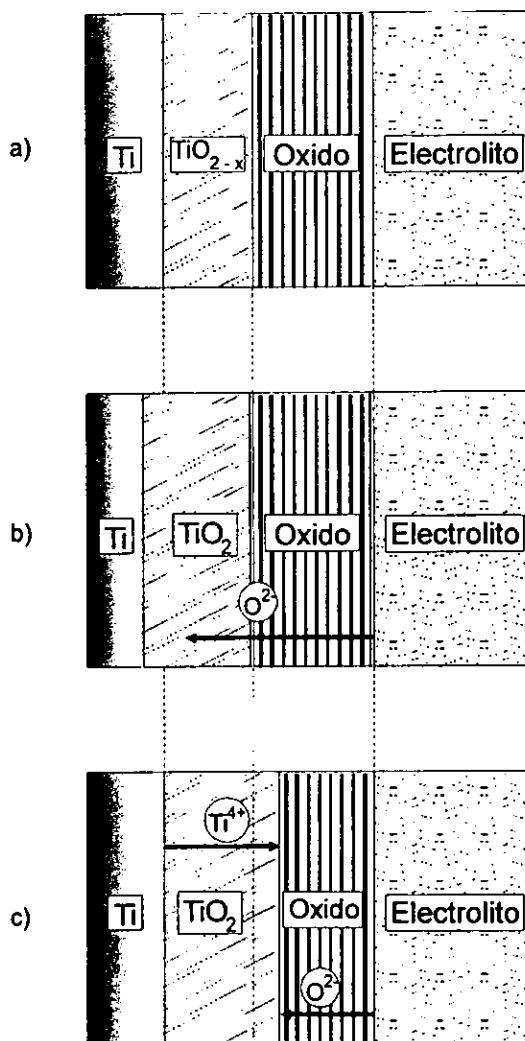


Figura 4.7. Mecanismo de crecimiento de una capa pasiva de TiO_2 sobre titanio gracias al transporte iónico a través de una sub-capa intermedia. Para un ánodo $\text{DSA}^{\text{®}}\text{-O}_2$. a) Estructura inicial. b) Crecimiento de la capa pasiva la cual depende del metal base. c) Crecimiento de la capa pasiva la cual depende del recubrimiento electrocatalítico. Ti : metal base; TiO_{2-x} : capa intermedia; OX : capa electrocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-IrO}_2$; TiO_2 : capa pasiva.[34]

4.2.4.7. Nuevos sustratos para DSA®.

El tantalio es un sustrato potencialmente excelente por su buena conductividad eléctrica ($0.081 \mu\Omega^{-1}$) y resistencia a la corrosión ($V_{\text{corr}} = 9.9 \times 10^{-2}$ mpy) y además, las propiedades dieléctricas favorables de su óxido. Sin embargo, presenta dos inconvenientes: su alta densidad y elevado costo comparado con el titanio (tabla 4.11).

Tabla 4.11. Propiedades comparativas del Ta con respecto al Ti [45].

Metal	Resistividad eléctrica ($\mu\Omega\text{cm}$)	ρ (g/cm^3)	\$ / Kg
Ta	13	16.65	740
Ti	42	4.45	250

Debido a su alto costo, Cardarelli y colaboradores [45], recubrieron placas de cobre (100 mm x 12 mm x 2 mm) con una película delgada de Ta por medio de la técnica *MSE*, la cual tiene un excelente poder cubriente y produce recubrimientos de Ta densos, coherentes y delgados a una rapidez de 100 $\mu\text{m}/\text{h}$. Una vez recubiertas se procedió a recubrirlas con Ta_2O_5 y IrO_2 por el método convencional, i. e., descomposición térmica de sales precursoras (TaCl_5 y H_2IrCl_6). El ánodo del tipo $\text{Cu}/\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{IrO}_2$ mostró un tiempo de vida de servicio (SL) de 240 h en ensayos acelerados a densidades de corriente de 5 A/cm^2 en H_2SO_4 al 30% en peso a 80 °C, que comparado con el material comercialmente disponible, $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5(30\% \text{ mol})-\text{IrO}_2(70\% \text{ mol})$, resultó mayor: 150 h bajo un densidad de corriente de 7.5 kA/m^2 en las mismas condiciones de electrolito y temperatura [46].

También el mismo autor junto con Taxil y Savall, ha propuesto la preparación de los DSA[®] del tipo Ta/Ta₂O₅/IrO₂ destinados al desprendimiento de O₂, reemplazando el sustrato de tantalio por acero inoxidable, en el cual nuevamente se deposita una capa fina de Ta por medio de un depósito en sales fundidas [48].

4.3. Otros materiales.

4.3.1. Espinelas.

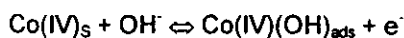
Generalmente, los electrodos de óxidos de metales nobles han sido seleccionados como ánodos en la electrólisis de agua debido a su durabilidad en el medio corrosivo. No obstante, los ánodos tipo espinela (ver capítulo 3) son considerados como el mejor sustituto de los DSA[®] en muchos procesos [49], especialmente en solución alcalina debido a su bajo costo. Dentro de este grupo se encuentran los óxidos de cobalto o cobaltitas ($MCo_2O_4/M_{1-x}M'_xCo_2O_4$; donde: M, M' puede ser: Co, Ni, Cu, Zn, Mn, Mg, etc.), cuyo mejor representante por su alta actividad por la OER, estabilidad razonable y baja resistividad eléctrica es el óxido estequiométrico: NiCo₂O₄. Otros ejemplos de espinelas, los integran las ferritas y magnetitas. Las cobaltitas se caracterizan por presentar bajos sobrepotenciales para la OER en medio alcalino, mostrando un valor para la pendiente de Tafel de 60 mV/dec [50], mientras que las ferritas exhiben valores de 120 mV/dec [56]. Algunas magnetitas como Cu_{1.4}Mn_{1.6}O₄ [56], ZnNi_xMn_{2-x}O₄ y Ni_{1-x}Co_xMn₂O₄ mostraron un valor de 60 mV/dec.

Castro y colaboradores [49] prepararon espinelas sobre diferentes sustratos (Pt, carbón vítreo, Ni y Fe) a partir de soluciones acuosas de Co(NO₃)₂, y obtuvieron

un valor de 40 mV/dec, el cual ha sido obtenido en los sistemas Ti/RuO₂-Co₃O₄ y con NiCo₂O₄ [52].

Se considera que las espinelas presentan una estructura altamente defectuosa debido al exceso de oxígeno que se encuentra usualmente en ésta. Se piensa que este exceso determina las propiedades electroquímicas de los defectos, en los cuales una parte de los cationes M³⁺ y M²⁺ son convertidos a M⁴⁺ y M³⁺, respectivamente, con la consecuente formación de una "cadena electroconductora". Ésta actúa como un puente por el cual los electrones o huecos se mueven desde el seno (*bulk*) hacia la superficie del óxido y terminan en los sitios activos, los cuales incluyen cationes bi y trivalentes, donde ocurre la reacción electroquímica. Por lo que, la actividad electroquímica de varios óxidos tipo espinela para la OER, resultaría de la variación del estado superficial del electrodo, incluyendo el área superficial, límites de grano, regiones cristalinas y defectos.

Es sabido que la OER es un proceso altamente irreversible. Sin embargo, en espinelas, la mezcla de los estados de valencia de los cationes puede mejorar la reversibilidad de dicha reacción, proporcionando sitios activos donador-aceptor para la quimisorción. De hecho, se han propuesto mecanismos de reacción [54] en los cuales se manifiesta la intervención de los cationes en tal mecanismo; por ejemplo para una cobaltita:



seguido por:



Por otra parte, se ha encontrado que el cambio en la estructura de la espinela también mejora la actividad del óxido, como en el caso de la adición de $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ en Co_3O_4 [53]. Los sitios activos de los óxidos ternarios para la evolución de O_2 , se deben principalmente a la contribución del Ni^{2+} y Co^{3+} sin Cu^{2+} sobre la superficie del electrodo. El acomodo del Cu^{2+} en las matrices $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NiCo}_2\text{O}_4$ causó una distribución no homogénea de los cationes, la cual incrementó q^{*2} e i , dependiendo de la cantidad de Cu. De los electrodos preparados, los que tuvieron la más alta actividad electroquímica ($q^* \approx 29\text{-}40 \text{ mC/cm}^2$; $i \approx 35 \text{ mA/cm}^2$) se encuentran en el siguiente intervalo: 50-63% Co, 30-40% Ni y 5-15%Cu en proporción molar.

4.3.2. Electrodo de diamante.

El diamante ofrece nuevas posibilidades como un material de electrodo para sistemas electroquímicos. Sus propiedades singulares [13] lo hacen un material atractivo, esto es:

- Su extrema dureza,
- resistencia a la corrosión,
- transparencia óptica,
- resistencia al calor (por radiación),
- y alta conductividad térmica.

Recientemente el diamante sintético ha comenzado a ser investigado como material de electrodo en la degradación de contaminantes orgánicos (por su alto

² q^* es la carga voltamétrica (carga/área) obtenida a partir de la integración de la curva de VC.

sobrepotencial para la evolución de O_2 ; ver tabla 4.12). El diamante sintético activado con boro posee varias propiedades electroquímicas deseables, sobre todo resistencia a la corrosión y conductividad eléctrica aceptable. Normalmente el carácter aislante del diamante virgen ($> 10^{12} \Omega\text{cm}$) excluiría el uso de este material en celdas electroquímicas. Sin embargo, la resistividad de películas delgadas de diamante depositadas por vapor químico puede disminuirse hasta $0.01 \Omega\text{cm}$ por la activación con boro. El comportamiento electroquímico de éstas, depositadas sobre sustratos de silicio (Si-p), ha sido estudiado con el objetivo de desarrollar su aplicación en electroanálisis [54] y electrosíntesis [55]. Los principales problemas de este sistema son: la baja resistencia mecánica del electrodo y la baja conductividad eléctrica del sustrato Si-p.

Para solucionar este problema se depositó sobre Ti^3 , una película delgada de diamante sintético activado con boro (Ti/Diamante) [56]. La configuración de este electrodo es similar a la de los DSA[®] y se propuso como una posibilidad en electrosíntesis industrial y dispositivos que almacenan energía. El principal problema en los DSA[®] es asegurar un buen contacto eléctrico entre el metal base y el recubrimiento. En el caso de los electrodos Ti/Diamante, esto se logró debido a la formación de una película conductora de carburo de titanio (TiC) entre el titanio y el recubrimiento de diamante. La técnica por la cual se depositó la capa fue HFCVD (por sus siglas en inglés: *hot filament chemical vapor deposition*). Beck *et al.* [57] encontraron los siguientes valores de sobrepotencial (tabla 4.12)

³ La literatura indica claramente que el silicio es el sustrato preferido. No obstante, es interesante utilizar al Ti por su buena conductividad eléctrica. Otros sustratos son tungsteno (W) y molibdeno (Mo).

para el desprendimiento de H_2 , O_2 y Cl_2 , empleando la técnica de voltametría cíclica:

Tabla 4.12. Sobrepotenciales η a $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$ para reacciones de electrodo en películas de diamante (HFCVD) depositadas sobre Ti en electrolitos acuosos. Electrodo: de (1) a (3) Ti/Diamante-B; (4) W/Diamante-B. Velocidad de barrido: 20 mV/s . [57]

No.	Nivel de activación del boro (ppm)	Electrolito (Temp: °C)	Reacción	η_{100} (V)
(1)	130	H_2SO_4 1M (35 °C)	H_2 O_2	-1.15 +2.2 ^a
(2)	200	NaOH 1M (35 °C)	H_2 O_2	-0.9 +1.85 ^a
(3)	200	NaCl 3M (70 °C)	H_2 Cl_2	-2.0 +1.2
(4) ^b	Alto	H_2SO_4 0.5M (35 °C)	H_2 O_2	-1.9 +1.7

^a Con referencia al barrido inverso. ^b Según Martin *et al.* [58].

Los electrodos fueron muy estables en condiciones anódicas durante la electrólisis de H_2SO_4 1 M y NaCl 3 M a 100 mA/cm^2 durante 100 horas. No obstante, las pendientes de Tafel promedio encontradas tanto para el proceso anódico como para el catódico muestran valores elevados, a saber: de 200 a 500 mV/dec; lo que representa un incremento en los sobrepotenciales respectivos.

Capítulo 5

ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

Con base en la información revisada, las líneas de investigación en el desarrollo de materiales anódicos están orientadas hacia las dos reacciones anódicas más importantes dentro de la industria electroquímica: una, el desprendimiento de cloro, la reacción más significativa en lo que a desarrollo tecnológico de electrodos se refiere, y la otra, el desprendimiento de oxígeno, la reacción que inevitablemente se presenta en la mayoría de los procesos electroquímicos en solución acuosa.

Uno de los parámetros mediante los cuales uno puede inferir acerca de las características del sistema reacción-electrodo es la pendiente de Tafel: parámetro que nos indica qué tan polarizable es una interfase, es decir, si ésta cambia su potencial con el paso de una corriente. En el caso de una celda electrolítica, es importante porque si los electrodos presentan valores de dicha pendiente elevados, esto significa que para poder incrementar la velocidad del proceso (*i.e.*, aumentar la corriente), se requeriría aplicar una diferencia de potencial mayor a la celda, con el consecuente gasto de energía. Así los datos disponibles en la tabla 4.7 de la pendiente de Tafel para la CLER muestran poca variación independientemente del material del electrodo; este valor es de 30 mV/dec si la reacción está controlada por la remoción del cloro producido (disuelto en la fase líquida) y de 40 mV/dec si está controlada por la transferencia del segundo electrón. También se observa que justamente el valor de 30 mV/dec corresponde al RuO_2 , el cual es el componente que proporciona la actividad catalítica al sistema $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$. Por otra parte, tenemos que el IrO_2 presenta una pendiente

mayor en las mismas condiciones de solución acuosa (120 mV/dec), por lo que es un mal catalizador para la CLER, incluso a sobrepotenciales bajos.

No obstante la buena actividad que presenta el RuO_2 , su estabilidad electroquímica es afectada tanto por el pH de la solución electrolítica y la concentración (iones Cl^-) de la misma. De la revisión del diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Ru-H}_2\text{O-Cl}^-$ (figura 5.1) [60], se encuentra que el RuO_2 es estable en el intervalo de pH de aproximadamente 2.3-3.1 (línea gruesa). A valores menores de pH comienza a competir la CLER con el desprendimiento de oxígeno, y el RuO_2 puede transformarse en RuCl_5OH^- , y a valores mayores en RuO_4 [30]. Gorodetskii

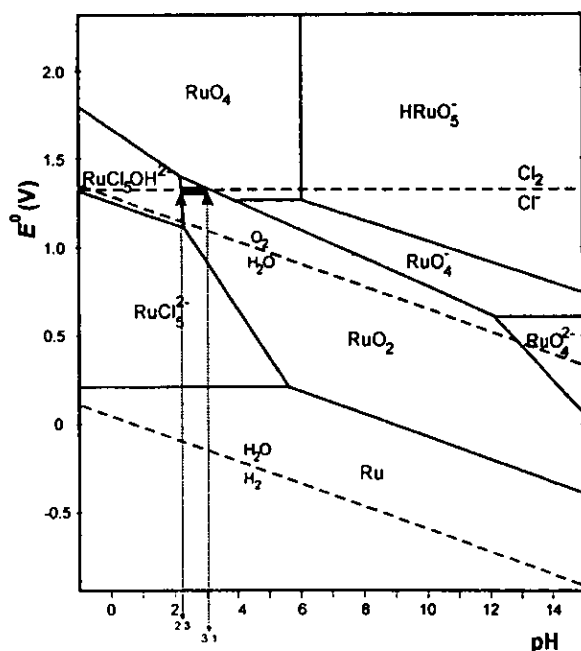


Figura 5.1. Diagrama de Potencial-pH para el sistema $\text{Ru-H}_2\text{O-Cl}^-$ a 25 °C en una solución de 264 g/l de NaCl (4.5 M). Las actividades de los demás iones son 10^{-6} [60].

et al [61] estudiaron la cinética de la disolución de la película activa de, observando que la menor rapidez de disolución cae en el intervalo de pH de 0.3-3.0. Para proporcionarle estabilidad electroquímica al RuO_2 el IrO_2 es incorporado al recubrimiento, aunque deprima un poco la actividad catalítica del óxido de rutenio. Además del iridio, también es agregado el SnO_2 para mejorar la pureza del cloro obtenido, ya que incrementa el sobrepotencial para la OER (como se mencionó en la sección 4.2.3.2).

Para mostrar la influencia de la concentración de la solución tenemos las siguientes curvas de polarización (figura 5.2):

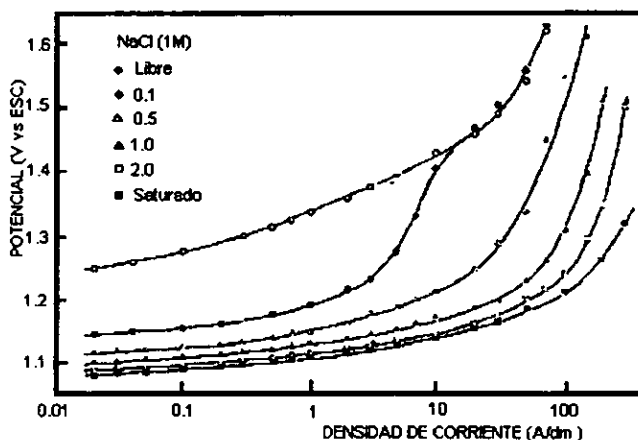


Figura 5.2. Curvas de polarización del ánodo $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$.

En soluciones concentradas (por ejemplo NaCl 4.5 M) el potencial del ánodo se mantiene sin cambio a densidades de corriente relativamente bajas, pero se incrementa con rapidez cuando la densidad de corriente llega a ser alta, esto es, mayor a 300 A/dm^2 (3 A/cm^2). En general, la densidad de corriente requerida para

que el potencial aumente hasta un valor dado, como 1.25 V vs. ESC, es proporcional a la concentración del NaCl. La línea superior muestra la curva de polarización de una solución de HClO₄ en la cual se forma únicamente el oxígeno. Esta curva difiere de aquellas en las cuales está presente el ion Cl⁻ debido a que estos pueden ocupar sitios activos para la OER, entonces retardando la transferencia de carga de las moléculas de agua e incrementando el sobrepotencial para la formación de O₂. En soluciones diluidas, por ejemplo NaCl 0.1 M, el electrodo DSA[®] se polariza significativamente aún a bajas densidades de corriente (0.1 A/cm²) y la rapidez de la OER es comparable a la CLER.

Por otra parte, si bien es importante el valor de la pendiente de Tafel, es solamente un parámetro indicativo del comportamiento del sistema; por lo que el tiempo de vida útil (SL) determinado por medio de los ensayos acelerados es un valor que pasa a ser de importancia desde el punto de vista práctico, puesto que a la gente de la industria le interesa más en cuánto tiempo se tendrán que recubrir o cambiar los electrodos. Así se tienen los resultados de 10 años para el sistema Ti/RuO₂-TiO₂-SnO₂ [26] en celdas de diafragma para la obtención de cloro a una densidad de corriente baja (0.4 A/cm²), y de 27 años para el sistema Ti-Ta₂O₅-IrO₂ [24] en solución ácida a 0.75 A/cm², el cual es mayor comparable al valor obtenido de 13 años para el MODE[®]-J [34], evaluado en solución ácida y a 0.5 A/cm²; ambos para la reacción de desprendimiento de oxígeno. Desde luego que estos son valores subjetivos, pues dependen de las condiciones de prueba. Así, Correa-Lozano *et al* [16] y Cominellis y Vercesi [24] determinaron el tiempo de servicio

cuando se incrementó el potencial del electrodo 5 V; Cardarelli *et al* [45] detuvieron el ensayo acelerado cuando el potencial de celda se incrementó 2V y Vicent *et al* [15] cuando se incrementó 1V.

Ahora, si se analizan los diagramas de Pourbaix tanto de iridio como del tantalio (figura 5.3), se podrá observar porque sus óxidos presentan gran estabilidad química en soluciones acuosas ácidas y por lo tanto, su utilidad como componentes en recubrimientos catalíticos, uno como excelente catalizador de la reacción de oxígeno, el IrO_2 , y el otro, Ta_2O_5 , como un estabilizador.

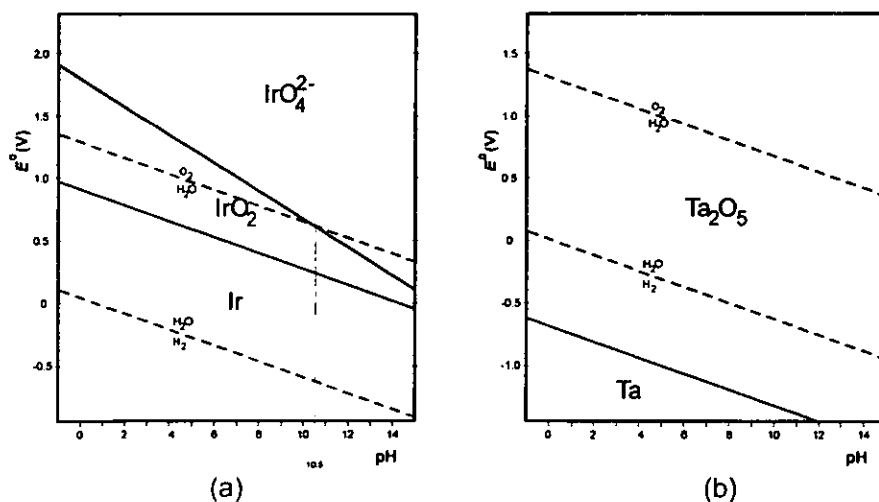


Figura 5.3. Diagramas de Pourbaix del iridio (a), y de tantalio (b) [62].

Capítulo 6

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- Los materiales anódicos que se han desarrollado están enfocados hacia la selectividad de las reacciones de desprendimiento de cloro y oxígeno.
 - Los electrodos tipo DSA® han sido ampliamente utilizados en los procesos electrolíticos gracias a su gran estabilidad física y electroquímica. De hecho, las tendencias de investigación hacia nuevos sistemas de electrodo se basan en el mismo principio que los DSA®: la mezcla de óxidos.
 - El titanio es el sustrato que predominantemente se utiliza para la construcción de electrodos del tipo DSA®, debido a su bajo costo comparado con otros metales válvula, por ejemplo el tantalio.
 - A pesar de que el tantalio es costoso, podría en algún momento ser un buen sustituto del titanio si es depositado sobre algún otro material menos costoso y de buenas propiedades anticorrosivas (por ejemplo cobre o acero inoxidable).
 - Los siguientes sistemas son los mejores catalizadores para la reacción de desprendimiento de cloro: $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$ y $\text{Ti/TiO}_2\text{-Pt}$, por lo tanto el RuO_2 como el Pt son los componentes selectivos de dicha reacción.
- El sistema con mejor desempeño (vida útil) en soluciones ácidas y densidades de corriente bajas para la reacción de desprendimiento de oxígeno es: $\text{Ti/Ta}_2\text{O}_5$ (30 % mol) – IrO_2 (70 % mol).

-
-
- Los mejores electrodos para procesos que trabajan en soluciones ácidas y a densidades de corriente altas, y en los cuales la evolución de oxígeno es la reacción acoplada, son: MODE[®]-J (Ti/TiO₂-Pt/Ta₂O₅-IrO₂) y Ebonex[®] - IrO₂.
 - El IrO₂ es el óxido catalizador de la evolución de O₂ dentro de los recubrimientos dedicados a seleccionar tal reacción.
 - En soluciones alcalinas los sistemas que han mostrado buena estabilidad y bajo sobrepotencial para el desprendimiento de oxígeno son las cobaltitas, cuyo mejor representante es: NiCo₂O₄, el cual muestra una pendiente de Tafel de 60 mV/dec.
 - Los óxidos de estaño (SnO₂) y plomo (PbO₂) son los componentes principales de los ánodos que se utilizan en la oxidación de compuestos orgánicos, debido a que presentan un sobrepotencial elevado para la evolución de O₂.
 - Los ensayos acelerados para determinar la vida útil o de servicio de los ánodos han sido de gran ayuda en la caracterización de los mismos, aún cuando las condiciones del ensayo no sean las que realmente se tienen en los procesos electrolíticos.

Capítulo 7

BIBLIOGRAFÍA

1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª ed., 1995, Vol. 9 y 16, Editorial Wiley & Sons. Págs: 244-256, 131,139,141,146,149,151-153, 184-187.
2. Pletcher D. y Walsh F., Industrial Electrochemistry, 2ª ed., Ed Chapman and Hall, 1990, New York.
3. Kinoshita K., Electrochemical Oxygen Technology, Ed. A Wiley-Interscience Publication, 1992, New York.
4. Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1987, **32**, (3), 369-382.
5. Trasatti S., *Electrochim Acta*, 1984, **29** (11), 1503-1512.
6. Trasatti S., Electrodes of Conductive Metallic Oxides, (Parts A and B), Ed. Amsterdam, (1980,1981), pp.304-305, 308, 310, 312, 315-318.
7. Beer H., *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 303C.
8. Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1991, **36** (2), 225-241.
9. Pecherskii M. M., Gorodetskii V. V., et al., *Elecktrokhimiya*, 1982, **18**, 415.
10. Devilliers D. y Groult H., *Can. J. Chem. Eng.*, 1998, **76** (6), 991-999.
11. De Nora V., "Form DSA to NCA", dentro de "Proceeding of the Symposium on Performance of Electrodes for Industrial Electrochemical Processes", Vol: 89, *The Electrochem. Soc.*, Pennington, NJ, 1989, pp: 1-13.
12. Couper A. Pletcher D. y Walsh F., *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 837-865.
13. Rajeshwar K., Ibanez J., Swain G., *J. Appl. Electrochem.*, 1994, **24**, 1077-1091.
14. Comninellis C., "Traitement Électrochimique des eaux Résiduaires", *Informations Chimie*, 1994, **357**, 109-112.
15. Vicent F., Morallón C., et al., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 607-612.
16. Correa-Lozano B., Comninellis Ch. y De Battisti A., *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1997, 970-974.
17. Goldschmidt D. y Watanabe H., *Mater. Res. Bull.*, 1985, **20**, 65.
18. Hayfield P. C. S., US Patent 4422917, 1983.

19. Graves J. E., Pletcher D., Clarke R. L. y Walsh F. C., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, **21**, 848.
20. Graves J. E., Pletcher D., Clarke R. L. y Walsh F. C., *J. Appl. Electrochem.*, 1992, **22** (3), 200.
21. Clarke R. L. y Harnsbarger S. K., *Am. Lab.*, 1988, **20**, 6.
22. Smith J. y Walsh F., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 1021-1033.
23. Smith J., Nahlé A. y Walsh F., *J. Appl. Electrochem.*, 1997, **27**, 815-820.
24. Comninellis Ch., y Vercesi G., *J. Appl. Electrochem.*, 1991, **21**, 335-345.
25. Kohl P., Lohrberg K., *J. Appl. Electrochem.*, 1989, **19**, 589-595.
26. Beck F., *Electrochim. Acta*, 1989, **34** (6), 811-822.
27. Hine F., Electrode Processes and Electrochemical Engineering, Plenum Press, New York, 1985, pág: 96.
28. Tilak B. V., et al., In Techniques of Electroorganic Synthesis, Part III, Interscience, New York, 1982, pág: 195.
29. Martelli G., Ornelas R. y Faita G., *Electrochim. Acta*, 1994, **39** (11,12), 1551-1558.
30. Kotz R., Lewerenz H. J. y Stucky S., *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**, 825.
31. Alves V., Da Silva L., et. al., *Electrochim. Acta*, 1994, **39** (11,12), 1585-1589.
32. Alves V., Da Silva L. y Boodts J., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 899-905.
33. Fóti G., Mousty C., et.al., *Electrochim. Acta*, 1998, **44**, 813-818.
34. Kamegaya Y., Sasaki K., et. al., *Electrochim. Acta*, 1995, **40** (7), 889-895.
35. Rojas M., Esplandiu M., et.al., *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (12,13), 1785-1794.
36. Esplandiu M., Avalle L. y Macagno V., *Electrochim. Acta*, 1995, **40** (16), 2587-2593.
37. Lassali T., Boodts J. y Trasatti S., *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1545-1549.
38. Lassali T., De Castro S. y Boodts J., *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (16,17), 2515-2525.
39. Vercesi G. P., Rolewicz J., Comninellis Ch., *Thermochim. Acta*, 1990, **13**, 236.
40. Da Silva L., Alves V., et.al., *Electrochim. Acta*, 1997, **42** (2), 271-281.

41. Correa-Lozano B., Comninellis Ch. y De Battisti A., *J. Appl. Electrochem.*, 1996, **26**, 683-688.
42. Roginskaya Y. E., y Morozova O. V., *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 817-822.
43. Simond, O., Schaller V. y Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1997, **42** (13,14), 2009-2012.
44. Simond O., y Comninellis Ch., *Electrochim. Acta*, 1997, **42** (13,14), 2013-2018.
45. Cardarelli F., Taxil P., et.al., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 245-250.
46. Rolewicz J., Comninellis Ch., et.al., *Electrochim. Acta*, 1988, **33** (4), 573-580.
47. Krýsa J., Maixner J., et. al., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 369-372.
48. Cardarelli F., Taxil P., y Savall A., *Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 1996, **14**, 365-381.
49. Castro E., Gervasi C., Vilche J., *J. Appl. Electrochem.*, 1998, **28**, 835-841.
50. Singh R. N., Koenig J. F., et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1408.
51. Restovic A., Poillerat G., et. al., *Electrochim. Acta*, 1994, **39** (11,12), 1579-1584.
52. Burke L. D., y McCarthy M. M., *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **135**, 1175.
53. Wen Ten-Chin y Kang Hong-Ming, *Electrochim. Acta*, 1998, **43** (12,13), 1729-1745.
54. Jolley S., Koppang M., y Jackson T., *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 4099.
55. Vonikur N., Miller B., y Avyigal Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, L238.
56. Fisher V., Gandini D., et.al., *Electrochim. Acta*, 1998, **44**, 521-524.
57. Beck F. Krohn H., et.al., *Electrochim. Acta*, 1998, **44**, 525-532.
58. Martin H. B., Argoitia A., et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, L133.
59. Boggio R., Carugati A. y Trasatti S., *J. Appl. Electrochem.*, 1987, **17**, 828-840.
60. Loucka, T., *J. Appl. Electrochem.*, 1990, **20**, 522-523.
61. Gorodetskii, V. V., et al., *Elektrokhimiya*, 1981, **17**, 513.
62. Pourbaix, M. Atlas d'équilibres électrochimiques á 25 °C. Gouthier-Villars, Paris, 1963.
63. Página web: <http://www.uspto.gov/patft>

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Anexo

PATENTES

ANEXO. LISTA DE PATENTES [63].

No. de patente	Autor	Título	Fecha	Resumen
4,422,917	Hayfield, Peter C.S	Material del electrodo, electrodo y celda electroquímica.	27 de Diciembre de 1983	La invención proporciona el material y el método para la construcción de un electrodo a base de óxido de titanio cuya fórmula general es TiO_x , donde x se encuentra en el intervalo de 1.55 a 1.95. Asimismo incluye celdas electroquímicas cuyos electrodos se construyen de dicho material.
4,029,566	Brandmair, et al.	Electrodo para procesos electroquímicos y método de producción del mismo.	14 de junio de 1977	El electrodo consiste de una base de material pasivado cubierto, al menos parcialmente, con una capa de sustancia activa. El material base consiste de óxido de titanio TiO_x , en donde $x = 0.25$ a 1.50 . También se indica el método para producir dicho electrodo.
4,072,586	De Nora, et al.	Electrodos de dióxido de manganeso.	7 febrero de 1978	El nuevo electrodo consiste una base de metal válvula u otro material eléctricamente conductivo que sea resistente a la corrosión para las condiciones anódicas, el cual tiene una porción de su superficie exterior cubierta por una capa electrocatalítica de β -dióxido de manganeso químio-depositado por la descomposición térmica de una solución alcohólica de nitrato de manganeso. Dichos electrodos son utilizados en procesos de electrólisis en los cuales el oxígeno se forma en el ánodo tales como electrobeneficio de metales en solución de H_2SO_4 o en la producción electrolítica de percloratos. Además se incluyen electrodos donde el recubrimiento de β -dióxido de manganeso se activa por <i>doping</i> con más del 5% en peso de algún metal de los grupos IB, IIB, IVA, VA, VB, VIB, VIIB, y VII de la tabla periódica sin incluir el platino, el oro y la plata, o por irradiación de la capa de β -dióxido de manganeso y/o estabilizado por

				la adición de más de 20% en peso de dióxido de silicio, dióxido de estaño o β -dióxido de plomo como un estabilizador mecánico para el recubrimiento.
4,146,438	De Nora et al.	Electrodos sinterizados con recubrimiento electrocatalítico.	27 de marzo de 1979	Los electrodos sinterizados para procesos electrolíticos contienen un cuerpo o matriz de polvos sinterizados de un compuesto oxigenado de titanio, tantalio, zirconio, vanadio, niobio, hafnio, aluminio, silicio, estaño, cromo, molibdeno, tungsteno, plomo, manganeso, berilio, hierro, cobalto, níquel, platino, paladio, osmio, iridio, renio, tecnecio, rodio, rutenio, oro, plata, cadmio, cobre, zinc, germanio, arsénico, antimonio, bismuto, boro, escandio y metales de la serie de los lantánidos y actínidos y al menos un agente electroconductor. Los compuestos oxigenados incluyen óxidos, óxidos múltiples, óxidos mezclados, oxihaluros y oxicarburos y combinaciones de ellos.
4,267,025	De Nora, et al	Electrodos para procesos electrolíticos, especialmente producción de perclorato.	12 de mayo de 1981	Un electrodo especial para la producción de cloratos y percloratos consiste de un sustrato eléctricamente conductor y resistente a la corrosión el cual está recubierto por una capa electrocatalítica que es una mezcla de 40 a 85 partes por peso de platino, 0 a 20 partes en peso de paladio y 15 a 40 partes en peso (como estaño metálico) de dióxido de estaño.
4,624,334	Ohe, et al.	Electrodos para electrólisis	2 de diciembre de 1986	Un ánodo formado por un sustrato electroconductor recubierto por una capa de solución sólida de $(Ru-Sn)O_2$ es utilizado en electrólisis de salmuera. La recubrimiento tiene una composición de (i) 3 a 5 % en mol de óxido de rutenio, (ii) 0.1 a 30 % en mol de algunos de los siguientes componentes: platino, óxido de platino, y óxido de iridio, y (iii) 50 a 96.9 % en mol de óxido de estaño el cual puede ser parcialmente reemplazado por antimonio.
				Es un electrodo para utilizarse en procesos electrolíticos que contiene un sustrato de un metal

4,797,182	Beer, et al.	Electrodo con platino como metal catalizador .	10 de enero de 1989	formador de película en la cual se incorpora íntegramente un electrocatalizador. El electrocatalizador está formado por dos películas: la primera compuesta por platino y situada sobre el sustrato, y la segunda por un óxido de iridio, rodio, paladio o rutenio situada sobre la primera. El electrodo recubierto con las dos capas puede además recubrirse con una capa exterior electrocatalítica. El electrodo es particularmente útil para la OER en electrogalvanizado de alta velocidad (EGL).
4,839,007	Kotz et al.	Método para la purificación de agua de desechos industriales por oxidación directa de los contaminantes orgánicos.	13 de junio de 1989	Un método para la purificación de agua de desechos industriales por medio de la oxidación directa de los contaminantes orgánicos en una celda electroquímica. El ánodo de la celda no contiene en su parte activa o en alguna capa intermedia presente, ni PbO_2 ni grafito, sino que incluye en esta parte activa exclusivamente SnO_2 , el cual es <i>doped</i> con F, Cl, Sb, Mo, W, Nb, Ta o con un mezcla de por lo menos dos de estos elementos. El ánodo tiene un sobrepotencial para la OER más alto que el de un ánodo de PbO_2 y alcanza el valor de 1.85 V a una densidad de corriente de 0.1 mA/cm ² en una solución 1 N de H_2SO_4 bajo una presión de 1 bar a una temperatura de 20 °C en presencia de un contraelectrodo de Pt.
5,364,509	Dietrich; Joseph J.	Tratamiento de agua de desecho.	15 de noviembre de 1994	Las aguas de desecho, particularmente aguas negras y grises, producidas en la maceración de desechos humanos, son tratadas actualmente para disminuir los sólidos totales en suspensión. El agua de desecho comprende un medio líquido que contiene sales tales como salmuera o agua de mar. El agua de desecho es tratada electrolíticamente. En dicho tratamiento la celda de electrólisis incluye un ánodo recubierto con SnO_2 . Durante la electrólisis, la celda produce espontáneamente hipoclorito mientras se reduce el BOD y desprende cloro residual.