



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

TRATAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS DE  
ÓXIDO DE INDIO DOPADO CON ÓXIDO DE ESTAÑO (ITO) Y SU APLICACIÓN EN  
ELECTRODESCONTAMINACIÓN DE FENOL EN AGUA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Ibeth Nathaly Rendón Enríquez

TUTOR

Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe  
Adscrito al Instituto de Química de la UNAM

México, D.F. julio del 2013



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.

*Para el Amor de mi vida, mi esposo Alex,  
por todo el amor que me brinda*

## ABREVIATURAS

<b>A</b>	Área electroactiva
<b>AA</b>	Absorción atómica
<b>A<sub>g</sub></b>	Área geométrica
<b>A<sub>m</sub></b>	Área microscópica
<b>AOP</b>	Procesos avanzados de oxidación
<b>BDDE</b>	Electrodo de diamante dopado con boro
<b>BE</b>	Energía de enlace
<b>CA</b>	Cronoamperometría
<b>CB</b>	Clorobenceno
<b>CE</b>	Contraelectrodo
<b>C<sub>o</sub></b>	Concentración del oxidante en la superficie del electrodo
<b>CO</b>	Oxidación en cloruros
<b>C<sub>o</sub><sup>*</sup></b>	Concentración del oxidante en el seno de la solución
<b>C<sub>R</sub></b>	Concentración del reductor en la superficie del electrodo
<b>CR</b>	Reducción en cloruros
<b>C<sub>R</sub><sup>*</sup></b>	Concentración del reductor en el seno de la solución
<b>CV</b>	Voltamperometría Cíclica
<b>δ</b>	Espesor de la capa de difusión
<b>ΔE</b>	Diferencia entre los potenciales de pico
<b>D<sub>o</sub></b>	Coefficiente de difusión del oxidante
<b>D<sub>R</sub></b>	Coefficiente de difusión del reductor
<b>E°</b>	Potencial estándar
<b>E<sub>1/2</sub></b>	Potencial de media onda
<b>EAW</b>	Ventana de electroactividad

<b>EDL</b>	Efecto de la doble capa eléctrica
<b>EDS</b>	Espectroscopía de dispersión de rayos X
<b><math>E_{int}</math></b>	Potencial de intersección
<b><math>E_{pa}</math></b>	Potencial de pico anódico
<b><math>E_{pa/2}</math></b>	Potencial medio anódico
<b><math>E_{pc}</math></b>	Potencial de pico catódico
<b><math>E_{pc/2}</math></b>	Potencial medio catódico
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b><math>f</math></b>	Frecuencia
<b>FICN</b>	Hexacianoferrati (III) de potasio
<b>FOCN</b>	Hexacianoferrato (II) de potasio
<b><math>i_l</math></b>	Corriente límite
<b><math>i_{la}</math></b>	Corriente límite anódica
<b><math>i_{lc}</math></b>	Corriente límite catódica
<b><math>i_p</math></b>	Corriente de pico
<b><math>i_{pa}</math></b>	Corriente de pico anódico
<b><math>i_{pc}</math></b>	Corriente de pico catódico
<b>ITO</b>	Óxido de indio dopado con óxido de estaño
<b>ITO CB</b>	ITO recuperado con clorobenceno
<b>ITO N</b>	ITO nuevo
<b>ITO SP</b>	ITO recuperado con disolución piraña
<b>LSV</b>	Voltamperometría de barrido lineal
<b>n</b>	Número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica
<b>NHE</b>	Electrodo normal de hidrógeno
<b>NO</b>	Oxidación en nitratos

<b>NR</b>	Reducción en nitratos
<b>PEDOT</b>	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
<b>PhO<sup>-</sup></b>	Anión fenolato
<b>PhO<sup>·</sup></b>	Radical fenoxilo
<b>PhOH</b>	Fenol
<b>PS</b>	Disolución piraña
<b><math>\rho</math></b>	Coefficiente de rugosidad
<b>RDE</b>	Electrodo de disco rotatorio
<b>RE</b>	Electrodo de referencia
<b>SCE</b>	Electrodo de calomelano saturado
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido
<b>t</b>	Tiempo
<b>TCO</b>	Óxidos conductores transparente
<b>TOC</b>	Carbón orgánico total
<b><math>\omega</math></b>	Velocidad angular
<b>WE</b>	Electrodo de trabajo
<b>XPS</b>	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X
<b>XRD</b>	Difracción de rayos-X

## AGRADECIMIENTOS

- A mi Dios por estar siempre a mi lado guiándome, dándome fuerzas, salud e inteligencia y por permitirme disfrutar de esta maravillosa experiencia.
- A mi hermano por el cariño que me brinda y a mi familia por ser parte de mi vida.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por permitirme realizar mis estudios de maestría en tan prestigiosa institución.
- Al gobierno mexicano por su apoyo económico imprescindible a través de la beca de CONACyT con número de becario 409106/2508, con No. de apoyo 333093 y No. de registro 258037.
- A mi tutor el Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, investigador adscrito al Instituto de Química de la UNAM, por permitirme realizar el proyecto de investigación en el Laboratorio de Electroquímica del Centro Conjunto de Investigaciones en Química Sustentable UAEMex- UNAM (CCIQS), por ser un gran maestro y sobre todo un guía tanto en el ámbito educativo como en el personal.
- A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak y la Q. Nadia Munguía Acevedo por ayudarme con el análisis de indio mediante absorción atómica (AA) en el Laboratorio 113 de la Facultad de Química de la UNAM.
- A la Dra. Margarita Rivera por permitirme el uso del microscopio electrónico de barrido (SEM) para la obtención de imágenes y espectros mediante Espectroscopía de energía de rayos-X dispersa (EDS). Así como al Ing. Mario Monroy por su buena disposición y ayuda en la adquisición de dichas imágenes y espectros en el Laboratorio de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.
- Al Dr. Jorge Ibañez Cornejo y al Dr. Rubén Vásquez Medrano por permitirme usar su equipo de carbón orgánico total (TOC) en el laboratorio de Instrumental de la Universidad Iberoamericana y al B. Samuel Macías por su buena disposición y ayuda en la determinación de este parámetro.
- Al Dr. Gustavo López por su colaboración en la obtención de los espectros mediante Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) y por EDS en los Laboratorios de Microscopía y XPS del CCIQS.
- Al Dr. Julio Cesar Aguilar y la Dra. Josefina de Gyves por permitirme realizar algunas pruebas de impedancia en el laboratorio 113 de la Facultad de Química de la UNAM y al Dr. Julio Cesar Aguilar por los consejos brindados durante el desarrollo de estas mediciones.
- A la Dra. Marisol Reyes Lezama y al Dr. Diego Martínez Otero por ayudarme con la obtención de los espectros de difracción de rayos-X de monocristal en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X del CCIQS y a la Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara por su valiosa ayuda en la interpretación de los espectros.
- A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak, Dr. Jorge Ibañez Cornejo, Dr. Julio César Aguilar Cordero, Dra. Lourdes Isabel Cabrera Lara y Dra. Ana Lilia Ocampo por valiosa ayuda en la corrección de la tesis y sus importantes recomendaciones.
- A mis compañeros de laboratorio, especialmente a mis compatriotas ecuatorianos, Alex, Pablo, Patricio, Esdrey, Alfredo, Luz por todos los buenos momentos compartidos durante este año de trabajo.

## RESUMEN

Se desarrolló un estudio comparativo entre electrodos de óxido de indio-estaño (ITO) nuevos y recuperados con el propósito de probar su comportamiento como ánodos en la degradación electroquímica de fenol en un medio altamente salino (NaCl 0.5M).

Los electrodos de ITO recuperados fueron utilizados para electrodepositar poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Se utilizó dos métodos de recuperación que se enfocaron en el desprendimiento del polímero de la superficie de los electrodos, en uno de ellos se utilizó clorobenceno y en el otro disolución piraña. Se tuvieron por lo tanto, tres tipos de electrodos cuyo comportamiento se comparó a lo largo de los diferentes experimentos realizados.

Se calculó el área electroactiva mediante tres técnicas: voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y electrodo de disco rotatorio (RDE), lo cual nos permitió saber en qué medida varía la respuesta electroquímica de los electrodos recuperados en relación a los nuevos.

Los electrodos poseen una zona de trabajo que está delimitada por su ventana de electroactividad, mientras más amplia sea la ventana mayor será el número de sustancias que se puedan estudiar, por lo que se analizó para los tres electrodos las ventanas de electroactividad tanto en sentido anódico como en sentido catódico. Además, es importante que los electrodos mantengan su integridad el momento de llegar a los potenciales de barrera por lo que se realizó barridos sucesivos en las ventanas. Cualquier cambio superficial sufrido por los electrodos fue analizado mediante Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS). Se obtuvieron también los espectros UV/VIS de los electrodos en busca de alguna alteración en el espectro.

Para estudiar en detalle los cambios en cuanto a composición química en las capas internas de la película conductora se llevó a cabo un estudio mediante Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS) y también se obtuvo imágenes de la superficie mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM). Finalmente, se evaluó la posibilidad de usar estos electrodos como ánodos en la degradación de fenol en una celda de dos compartimentos y la facilidad con la que lo pueden hacer desaparecer. Dentro de las perspectivas se planteó el uso de ITO nuevo o recuperado con clorobenceno como electrodos sensibles frente a la reducción de nitratos y su posible uso para cuantificar electroquímicamente este anión.

## PALABRAS CLAVE

ITO, XPS, UV/VIS, área electroactiva, voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA), electrodo de disco rotatorio (RDE), SEM, fenol, degradación.



## **ABSTRACT**

A comparative electrochemical study of indium tin oxide (ITO) electrodes was carried out between new and recovered electrodes. The purpose of the study is to test these electrodes as anodes in degradation of phenol using a highly saline medium.

Recovered electrodes were previously used for the electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). The two recovery methods focused on the detachment of the polymer from the electrode surface. One of them uses chlorobenzene and the second one uses a piranha solution. Therefore, in this work the behavior of three types of electrodes will be compared along different experiments.

The electroactive area was calculated by three electrochemical techniques: cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and rotating disk electrode (RDE). This study allows us to know the extent of electrochemical response variation on recovered electrodes compared with the new ones.

The electroactivity window was studied for the three types of electrodes. The changes when the potential barrier was reached in succession were analyzed using both absorbance spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The second technique (XPS) allow us to study the changes in the surface configuration of the electrodes.

To study the changes in chemical composition of the inner layers of the electrodes a study by X-ray dispersed spectroscopy (EDS) was carried out together with the surface study using a scanning electron microscope (SEM).

Finally, we evaluated the possibility of using these electrodes as anodes in the degradation of phenol in a two-compartment cell. Moreover, we were studied how quickly such electrodes depredated phenol.

Within the perspectives both new ITO and recovered with chlorobenzene electrodes are proposed to be evaluated as sensitive electrodes for nitrate reduction and they possible use to quantify this anion electrochemically.

## **KEYWORDS**

ITO, XPS, UV/VIS, electroactive area, cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), rotating disc electrode (RDE), SEM, phenol, degradation.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>DEDICATORIA</b> .....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
<b>ABREVIATURAS</b> .....	3
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	6
<b>RESUMEN</b> .....	7
<b>ABSTRACT</b> .....	8
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS</b> .....	9
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	12
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	13
<b>CAPÍTULO I</b> .....	18
<b>PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	18
<i>PROBLEMA</i> .....	18
<i>HIPÓTESIS</i> .....	19
<i>OBJETIVOS</i> .....	19
<i>Objetivo general</i> .....	19
<i>Objetivos específicos</i> .....	19
<b>CAPÍTULO II</b> .....	21
<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	21
2.1. <i>Óxidos conductores transparentes (TCO)</i> .....	21
2.2. <i>Óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO)</i> .....	24
2.3. <i>Oxidación electroquímica en el tratamiento de aguas contaminadas</i> .....	25
<b>CAPÍTULO III</b> .....	32
<b>MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	32
3.1. <i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)</i> .....	32
3.2. <i>Microscopio electrónico de barrido (SEM)</i> .....	37
3.2.1. <i>Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS)</i> .....	38
3.3. <i>Métodos electroquímicos</i> .....	39
3.3.1. <i>Voltamperometría cíclica (CV)</i> .....	39
3.3.2. <i>Cronoamperometría (CA)</i> .....	42
3.3.3. <i>Electrodo de disco rotatorio (RDE)</i> .....	44
3.4. <i>Área microscópica y área geométrica</i> .....	46
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	50
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	50
4.1. <i>Equipos y materiales</i> .....	50
4.2. <i>Limpieza y recuperación de los electrodos de ITO</i> .....	51
4.3. <i>Análisis de la ventana de electroactividad de los electrodos de ITO</i> .....	52
4.4. <i>Medición de los espectros UV/VIS de los electrodos de ITO</i> .....	54
4.5. <i>Cálculo del área electroactiva o microscópica de los electrodos de ITO</i> .....	54
4.6. <i>Medición de los espectros de XPS</i> .....	57
4.7. <i>Degradación electroquímica de fenol utilizando un ánodo de ITO</i> .....	58
<b>CAPÍTULO V</b> .....	59
<b>ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS</b> .....	59

5.1.	Área electroactiva.....	59
5.1.1.	Área electroactiva obtenida por voltamperometría cíclica (CV).....	59
5.1.2.	Área electroactiva obtenida por cronoamperometría de doble pulso (CA).....	63
5.1.3.	Área electroactiva obtenida por electrodo de disco rotatorio (RDE).....	64
5.2.	Ventanas de electroactividad (EAW) en el medio de KCl 0.1 M .....	68
5.2.1.	Electrodo de ITO nuevo .....	68
5.2.1.1.	EAW en sentido catódico .....	68
5.2.1.2.	EAW en sentido anódico .....	70
5.2.2.	Electrodo de ITO recuperado con CB.....	73
5.2.2.1.	EAW en sentido catódico .....	73
5.2.2.2.	EAW en sentido anódico .....	74
5.2.3.	Electrodo de ITO recuperado con PS .....	75
5.2.3.1.	EAW en sentido catódico .....	75
5.2.3.2.	EAW en sentido anódico .....	76
5.3.	Ventanas de electroactividad en el medio de KNO <sub>3</sub> 0.1M.....	78
5.3.1.	Electrodo de ITO nuevo .....	78
5.3.1.1.	EAW en sentido catódico .....	78
5.3.1.2.	EAW en sentido anódico .....	83
5.3.2.	Electrodo de ITO recuperado con CB.....	85
5.3.2.1.	EAW en sentido catódico .....	85
5.3.2.2.	EAW en sentido anódico .....	86
5.3.3.	Electrodo de ITO recuperado con PS .....	87
5.3.3.1.	EAW en sentido catódico .....	87
5.3.3.2.	EAW en sentido anódico .....	87
5.4.	Comparación de las EAW en sentido catódico en ambos medios.....	90
5.4.1.	ITO nuevo e ITO recuperado con CB .....	90
5.4.2.	ITO recuperado con PS.....	92
5.5.	Comparación de las EAW de los tres electrodos en sentido anódico en ambos medios .....	92
5.6.	Espectroscopía UV/VIS.....	93
5.7.	Análisis por Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	96
5.7.1.	Espectros de XPS de electrodos de ITO empleados en el estudio de las EAW en sentido anódico.....	98
5.7.1.1.	Oxígeno.....	98
5.7.1.2.	Indio.....	100
5.7.1.3.	Estaño .....	102
5.7.2.	Espectros de XPS de electrodos de ITO empleados en el estudio de las EAW en sentido catódico...	104
5.7.2.1.	Oxígeno .....	104
5.7.2.2.	Indio.....	105
5.7.2.3.	Estaño .....	106
5.8.	Espectros EDS e imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM).....	107
<b>CAPÍTULO VI.....</b>		<b>110</b>
<b>DEGRADACIÓN DE FENOL.....</b>		<b>110</b>
6.1.	Estabilidad de los electrodos de ITO como ánodos en el medio de reacción.....	110
6.1.1.	Uso de los electrodos de ITO PS (SnO <sub>2</sub> ) en la degradación de fenol .....	114
<b>CAPÍTULO VII.....</b>		<b>125</b>
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>125</b>
<b>CAPÍTULO VIII.....</b>		<b>127</b>
<b>PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....</b>		<b>127</b>
<i>PERSPECTIVAS .....</i>		<i>127</i>
<i>Uso de los electrodos de ITO nuevos o recuperados con CB como sensores de nitratos .....</i>		<i>127</i>

<i>RECOMENDACIONES</i> .....	129
<b>ANEXOS</b> .....	<b>130</b>
<i>A1. INDIO</i> .....	130
<i>A2. ESTAÑO</i> .....	135
<i>A3. DIAGRAMA DE POURBAIX DEL CLORO</i> .....	137
<i>A4. DISOLUCIÓN PIRAÑA</i> .....	139
<i>A5. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)</i> .....	140
<i>A.6 ANÁLISIS DE INDIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)</i> .....	143
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>145</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO nuevo por medio de CV.....	59
Tabla 2 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO CB por medio de CV.....	61
Tabla 3 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO PS por medio de CV.....	61
Tabla 4 Datos obtenidos a partir de los voltamperogramas para los tres electrodos, potenciales referidos al SCE.....	62
Tabla 5 Resultados del área electroactiva encontrada mediante CA de doble pulso para los tres electrodos estudiados .....	64
Tabla 6 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO nuevo mediante RDE .....	65
Tabla 7 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de CB mediante RDE.....	66
Tabla 8 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO PS mediante RDE .....	67
Tabla 9 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso de indio en el ITO nuevo antes (ITO <sub>i</sub> ) y después de realizar un barrido CA en medio de cloruros (ITO <sub>f</sub> Cl <sup>-</sup> ).....	82
Tabla 10 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del In en el ITO nuevo antes (ITO <sub>i</sub> ) y después de realizar un barrido CA en medio de nitratos (ITO <sub>f</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ).....	83
Tabla 11 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	99
Tabla 12 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	99
Tabla 13 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	100
Tabla 14 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	101
Tabla 15 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO recuperado con CB antes y después de analizar la ventana de oxidación .....	101
Tabla 16 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	103
Tabla 17 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	103
Tabla 18 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de oxidación.....	103
Tabla 19 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción.....	104
Tabla 20 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de reducción.....	105
Tabla 21 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de reducción.....	105
Tabla 22 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción.....	106
Tabla 23 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO CB.....	106
Tabla 24 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción.....	107
Tabla 25 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO recuperado con CB antes y después de analizar la ventana de reducción.....	107
Tabla 26 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO recuperado con PS antes y después de analizar la ventana de reducción.....	107
Tabla 27 Principales productos encontrados en la degradación de fenol.....	116
Tabla 28 Resultados de área electroactiva y coeficiente de rugosidad (ρ) para electrodos de ITO nuevo, ITO recuperado con CB (ITO CB) e ITO recuperado con PS (ITO PS) con cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas.....	125
Tabla 29 Reacciones de hidrólisis del indio y sus respectivas constantes <sup>84</sup> .....	131
Tabla 30 Reacciones de formación de complejos clorados de In y sus constantes de formación acumulativas <sup>84</sup> .....	132

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. a) Semiconductor no dopado en el que se muestra la banda prohibida $E_g$ , la banda de valencia (VB), la banda de conducción (CB) y el nivel Fermi $\epsilon_F$ b) semiconductor dopado en el que se indica el desplazamiento de Burstein-Moss, la banda prohibida óptica $E_o$ , la porción óptica de menor energía en la CB $E_m$ , la zona de mayor energía en la VB $E_v$ y la zona de menor energía en la CB $E_c$ .....	22
Fig. 2. Espectro óptico de ZnO que es un TCO en donde se muestran los espectros de transmisión (T), reflexión (R) y absorbancia (A).....	23
Fig. 3. Diagrama superficial de la superficie del óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO).....	24
Fig. 4. Esquema generalizado para la conversión (6) y combustión (5) de un contaminante orgánico junto con las reacciones simultáneas de evolución del oxígeno (3 y 4). El primer paso (1) corresponde a la oxidación del agua y el (2) representa la transición de O a $\cdot\text{OH}$ a la red del óxido que se encuentra como ánodo.....	28
Fig. 5. Diagramas de Pourbaix para el cloro en un sistema acuoso que contiene $1 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{Cl}^-$ a $25^\circ\text{C}$ en donde se pueden ver las especies disueltas $\text{Cl}^-$ , $\text{Cl}_2$ , $\text{HClO}$ y $\text{ClO}^-$ y las especies gaseosas $\text{Cl}_2$ y $\text{Cl}_2\text{O}$ .....	29
Fig. 6. Parte superior, diagrama de energía de la fotoionización de Auger. $\epsilon_F$ es el nivel Fermi, $E^{V-s}$ y $E^{V-sp}$ son los niveles de vacío de la muestra y del espectrofotómetro respectivamente, $E_k$ y $E_A$ son las energías cinéticas de los fotoelectrones y de los electrones Auger, $\Phi_{Sp}$ es la función trabajo del espectrómetro. En la parte inferior se muestra una representación de las formas en las que puede emitir energía un átomo cuando es impactado por un haz de rayos-X.....	33
Fig. 7. Esquema de los componentes y funcionamiento del XPS.....	34
Fig. 8. Vista esquemática de la superficie del ITO y los diferentes ambientes químicos que podemos detectar.....	35
Fig. 9. En la parte superior se muestran los espectros de XPS obtenidos por Donley <i>et al.</i> <sup>31</sup> para ITO. *Figura modificada para indicar el $\text{In}_A$ .....	36
Fig. 10. Diseño del microscopio electrónico de barrido SEM.....	38
Fig. 11. a) Barrido triangular de potencial utilizado en una CV, en donde partimos de un potencial inicial $E_i$ , llegando a un potencial máximo $E_{\lambda 1}$ hasta un potencial mínimo $E_{\lambda 2}$ para terminar el barrido en un potencial final $E_f$ . En b) se aprecia la señal obtenida como un voltamperograma para una especie que se encuentra en su estado reducido (R) pasa a su estado oxidado (O).....	40
Fig. 12. a) Pulsos de potencial en los cuales la especie que está inicialmente en la disolución es electro-inactiva a $E_1$ , pero es reducida a una velocidad limitada por la difusión en $E_2$ , b) perfiles de concentración a varios tiempos y c) flujo de corriente en función del tiempo.....	42
Fig. 13. Cronoamperometría de doble pulso, a) forma típica de los pulsos de potencial y b) respuesta obtenida.....	43
Fig. 14. Configuración de un electrodo de disco rotatorio (RDE).....	45
Fig. 15. a) Barrido lineal o rampa de potencial que inicia en un potencial $E_i$ b) gráfica obtenida con un RDE cuando realizamos un barrido lineal de potencial, se muestra la corriente limitante anódica $i_{la}$ y la limitante catódica $i_{lc}$ .....	45
Fig. 16. Esquema de la superficie del electrodo en donde se puede distinguir la diferencia entre el área geométrica y el área microscópica.....	47
Fig. 17. Campo de difusión cuando los pulsos de potencial son a) de tiempos largos y b) tiempos cortos. Se representa un electrodo ideal en donde las rugosidades dependen de surcos triangulares. Las líneas entre cortadas representan la concentración de una especie en la capa de difusión y las flechas los gradientes de concentración que impulsan el flujo hacia la superficie del electrodo.....	48
Fig. 18. ITO con cinta adhesiva para la determinación de las EAW.....	52
Fig. 19. Celda utilizada para determinar las EAW así como el área microscópica. Se muestra además los tres electrodos utilizados en este diseño.....	53
Fig. 20. Fotografía y diseño de la celda utilizada para determinar los espectros UV/VIS.....	54
Fig. 21. Electrodo con cinta adhesiva para la medición del área microscópica o electroactiva.....	55
Fig. 22. Corte de electrodos de ITO soportado en vidrio para la fabricación de RDE.....	55
Fig. 23. Electrodos de ITO recubiertos con una mezcla epóxica de plata.....	56
Fig. 24. Procedimiento para acoplar los electrodos de ITO a la cabeza de un RDE.....	56
Fig. 25. RDE ensamblado a la varilla conductora.....	56
Fig. 26. Celda usada para los experimentos de RDE, en donde se muestra los tres electrodos utilizados.....	57
Fig. 27. Configuración de la celda de degradación utilizada.....	58
Fig. 28. a) CV ITO nuevo a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y b) regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ ) en función de $v^{1/2}$ .....	60

Fig. 29. CV ITO CB a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico (ipa) y corrientes de pico catódico (ipc) en función de $v^{1/2}$ .....	60
Fig. 30. CV con ITO PS a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico (ipa) y corrientes de pico catódico (ipc) en función de $v^{1/2}$ .....	61
Fig. 31. CA de doble pulso en medio de FICN 4 mM y KCl 1M bajo el programa de pulsos detallado. Para los tres electrodos empleados se muestra el pulso utilizado en el cálculo del área electroactiva .....	63
Fig. 32. Rectas obtenidas a partir de los datos de CA de doble pulso, que resultan de graficar la corriente ( $i$ ) en función del $t^{-1/2}$ . Cada gráfica muestra la respuesta obtenida para cada uno de los electrodos .....	64
Fig. 33. RDE para ITO nuevo y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	65
Fig. 34. RDE para ITO CB y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	66
Fig. 35. RDE para ITO PS y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	67
Fig. 36. Representación esquemática del flujo de la solución cuando gira el RDE a una determinada velocidad angular en: a) RDE en donde el disco está en contacto directo con la solución y en b) cuando el disco está a una determinada distancia de la solución. ....	68
Fig. 37. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ en medio de KCl $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	69
Fig. 38. CV en la que se realizaron 5 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ en medio de KCl $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	69
Fig. 39. EAW en sentido anódico para ITO nuevo evaluado en KCl $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta a) $2 \text{ V/SCE}$ b) $2.25 \text{ V/SCE}$ c) $2.5 \text{ V/SCE}$ y d) $2.75 \text{ V/SCE}$ .....	71
Fig. 40. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $2.5 \text{ V/SCE}$ en un medio de KCl $0.1 \text{ M}$ .....	72
Fig. 41. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en medio de KCl $0.1 \text{ M}$ .....	73
Fig. 42. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V}$ hasta $2.5 \text{ V}$ en un medio de KCl $0.1 \text{ M}$ .....	74
Fig. 43. CV con ITO PS en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de KCl $0.1 \text{ M}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ .....	75
Fig. 44. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO PS a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $2.5 \text{ V/SCE}$ en un medio de KCl $0.1 \text{ M}$ .....	76
Fig. 45. EAW en sentido anódico para ITO PS evaluado en KCl $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta a) $2.75 \text{ V/SCE}$ b) $3.0 \text{ V/SCE}$ c) $3.5 \text{ V/SCE}$ y d) $3.5 \text{ V/SCE}$ .....	77
Fig. 46. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ en medio de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	78
Fig. 47. CV con ITO nuevo en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en presencia de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ en un intervalo de $0.5 \text{ V/SCE}$ a $-1.38 \text{ V/SCE}$ .....	79
Fig. 48. CV en ITO CB en presencia de KCl $0.1 \text{ M}$ al aplicar una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ y con la adición de cantidades determinadas de una disolución de $\text{KNO}_3$ , en a) el barrido es de $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.5 \text{ V/SCE}$ y se añade $\text{KNO}_3$ $1 \text{ M}$ y en b) el barrido es de $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $-1.38 \text{ V/SCE}$ con la adición de $\text{KNO}_3$ $0.5 \text{ M}$ .....	80
Fig. 49. EAW obtenida para un disco de Pt en una celda de tres electrodos con $15 \text{ mL}$ del electrolito soporte en donde el RE fue un SCE y CE se utilizó un alambre de Pt en a) KCl $0.1 \text{ M}$ y b) $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ obtenidas a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .....	81
Fig. 50. Espectros de XPS del $\text{In}3d_{5/2}$ obtenidos para ITO nuevo cuando se realiza una CA de $50 \text{ s}$ en medio de KCl $0.1 \text{ M}$ en a) se muestra el espectro obtenido antes y en b) el espectro obtenido luego del experimento .....	82
Fig. 51. Espectros de XPS del $\text{In}3d_{5/2}$ obtenidos para ITO nuevo cuando se realiza una CA de $50 \text{ s}$ en medio de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ en a) se muestra el espectro obtenido antes y en b) el espectro obtenido luego del experimento .....	83
Fig. 52. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo a una velocidad de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ en un barrido de potencial desde $0.5 \text{ V/SCE}$ hasta $2.75 \text{ V/SCE}$ en un medio de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ .....	84
Fig. 53. a) 20 ciclos de CV con ITO nuevo en medio de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ a una velocidad de barrido de $0.1 \text{ V s}^{-1}$ y b) adiciones estándar de KCl $1 \text{ M}$ en la disolución de $\text{KNO}_3$ $0.1 \text{ M}$ .....	85

Fig. 54. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB en un barrido de potencial desde 0.5 V hasta -1.5 V a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> en KNO <sub>3</sub> 0.1M.....	85
Fig. 55. CV en la que se realizaron 20 ciclos en KNO <sub>3</sub> 0.1 M utilizando un electrodo de ITO CB a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta a) 2.5 V/SCE y b) 3 V/SCE.....	86
Fig. 56. CV con ITO PS en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> en presencia de KNO <sub>3</sub> 0.1M en un barrido de potencial que va desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE.....	87
Fig. 57. CV en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> con ITO PS en un barrido que va desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE en presencia de KNO <sub>3</sub> 0.1 M.....	88
Fig. 58. EAW en sentido anódico para ITO PS evaluado en KNO <sub>3</sub> 0.1 M a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta a) 2.75 V/SCE b) 3.0 V/SCE c) 3.5 V/SCE y d) 3.5 V/SCE.....	89
Fig. 59. EAW para el BDD en medio de a) KCl 0.1 M y b) KNO <sub>3</sub> 0.1 M en una celda de 15 mL utilizando como WE el BDD (0.13 cm <sup>3</sup> ), un SCE como RE y un alambre de Pt como CE a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> en un barrido de potencial que va desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE.....	90
Fig. 60. Comparación de las EAW en sentido catódico a una velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE. En cada recuadro se compara a) ITO nuevo quinto ciclo ambos medios, b) ITO CB quinto ciclo dos medios, c) ITO CB ciclo 20 en cloruros y nitratos, d) ITO nuevo e ITO CB en Cl <sup>-</sup> quinto ciclo, e) ITO nuevo e ITO CB en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> quinto ciclo y f) ITO nuevo e ITO CB en NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ciclo 20 ...	91
Fig. 61. Comparación del ciclo 20 en el estudio de las EAW en sentido catódico a una velocidad de barrido de 0.1 V s <sup>-1</sup> desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE. En cada recuadro se compara a) ITO PS en ambos medios, b) ITO CB e ITO PS en el medio de cloruros y c) ITO CB e ITO CB en el medio de nitratos.....	92
Fig. 62. Ciclo 20 de la EAW obtenida a 0.1 V s <sup>-1</sup> con los tres electrodos utilizados en a) KCl 0.1 M y b) KNO <sub>3</sub> 0.1 M.....	93
Fig. 63. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodos de ITO nuevo cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente.....	94
Fig. 64. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodos de ITO CB cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente.....	94
Fig. 65. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodo de electrodos de ITO PS cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente.....	95
Fig. 66. Espectro de transmitancia obtenido por Babar <i>et al.</i> <sup>85</sup> para películas de SnO <sub>2</sub> dopadas con Sb. La película dopada con 2% de Sb es comparable con el espectro obtenido para el ITO recuperado con PS.....	95
Fig. 67. Variación de (αE) <sup>1/2</sup> en función de la energía del fotón que incide sobre la muestra en lo que se conoce como gráfica de "Tauc" (tres electrodos).....	96
Fig. 68. Espectro amplio de XPS para la superficie del ITO nuevo.....	97
Fig. 69. Espectros estrechos de XPS de átomos de carbono (C 1s), oxígeno (O 1s), indio (In 3d5/2), y estaño (Sn 3d5/2) presentes en la superficie de un electrodo de ITO nuevo.....	97
Fig. 70. Espectros de XPS para el O 1s en a) ITO N después de la oxidación en nitratos, b) ITO CB inicial y c) ITO PS inicial.....	99
Fig. 71. Espectros de XPS para el In3d <sub>5/2</sub> en a) ITO N después de la oxidación en nitratos y b) ITO CB después de la oxidación en cloruros.....	100
Fig. 72. Espectros de XPS amplios, a la izquierda para ITO nuevo y a la derecha para electrodos recuperados con PS.....	102
Fig. 73. Espectros de XPS del Sn3d <sub>5/2</sub> obtenidos para a) ITO nuevo luego de la oxidación en cloruros, b) ITO CB después de la oxidación en nitratos y c) ITO PS inicial.....	103
Fig. 74. Espectros de EDS obtenidos para varios electrodos de ITO recuperados con PS el primero obtenido con una energía de 5 keV fue para ITO PS1, el segundo para una energía de 10 keV fue para el ITO PS2, el tercero que corresponde a una energía de 15 keV corresponde a un IPON y el último realizado a 20 keV es de un IPRC.....	108
Fig. 75. EDS obtenido a 20 keV para los tres electrodos utilizados.....	109
Fig. 76. Imágenes de SEM obtenidas para cada uno de los electrodos utilizados.....	109
Fig. 77. Micrografía SEM de una película de SnO <sub>2</sub> (0.92% de Sb) depositada en un sustrato de silicón obtenida por Assia <i>et al.</i> <sup>86</sup> .....	109



Fig. 78. Seguimiento del potencial alcanzado por un ITO nuevo cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos en medio de NaCl 0.5 M. Además se muestra la fotografía de un ITO nuevo que ha sufrido daño en la interfase cuando se aplicó una corriente de 3 mA por 20 min.....	111
Fig. 79. Evolución del potencial en función de la densidad de corriente aplicada para el ITO PS cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de 1.3 cm <sup>2</sup> en medio de NaCl 0.5 M. Los valores se obtuvieron a partir del promedio de las mediciones realizadas en una hora. ....	112
Fig. 80. Evolución del potencial en función de la densidad de corriente aplicada para un electrodo de ITO PS cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de 1.3 cm <sup>2</sup> en medio de NaCl 0.5 M y fijando el pH entre 12 y 13 con una granalla de NaOH .....	112
Fig. 81. Espectros de absorbancia UV/VIS para el ITO PS cuando es sometido a una electrólisis en medio de NaCl 0.5 M y NaOH para alcanzar un pH básico.....	113
Fig. 82. Espectros de absorbancia UV/VIS, en negro electrodo de ITO PS y en rojo ITO PS luego de una electrólisis donde se confirma el daño del electrodo. Además, en la fotografía del inserto se puede observar el daño del electrodo.....	114
Fig. 83. Espectro de absorbancia UV/VIS del fenol en pH 6 y 7. En el inserto se muestra la recta obtenida al realizar la curva de calibración.....	115
Fig. 84. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos de los estándares utilizados para realizar la curva de calibración de fenol en medio de NaCl 0.5 M.....	115
Fig. 85. Seguimiento del espectro de absorbancia UV/VIS obtenido cuando por una disolución de fenol de 15.5 ppm en medio de NaCl 0.5 M se pasa una densidad de corriente de 8.3 mA cm <sup>-2</sup> en el ánodo utilizando ITO PS y un pH entre 6 y 7 .....	116
Fig. 86. Espectro de absorbancia UV/VIS del fenol - fenolato en medio neutro y en medio básico. En el inserto se muestra la recta obtenida al realizar la curva de calibración en un medio básico y en presencia de NaCl 0.5 M.....	117
Fig. 87. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos de los estándares utilizados para realizar la curva de calibración de fenol en medio de NaCl 0.5 M y NaOH para fijar un pH básico (12-13).....	118
Fig. 88. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos en ensayos de degradación de una disolución de fenol de 15.5 ppm en NaCl 0.5 M y con pH de 12 y13 fijado con NaOH .....	118
Fig. 89. Degradación de 15.5 ppm de fenol en medio de NaCl 0.5 M en un pH básico entre 12 y 13 (NaOH) cuando se aplica una densidad de corriente de 8.3 mA cm <sup>-2</sup> por 60 min. En línea continua la respuesta inicial, en línea segmentada el espectro de absorbancia UV/VIS sin adicionar bisulfito y en línea punteada la respuesta luego de adicionar 0.03 g de NaHSO <sub>3</sub> .....	119
Fig. 90. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos a partir de los estándares utilizados en la curva de calibración de fenol en medio básico (pH 12 y 13) y en presencia de NaCl 0.5 M cuando se determina la absorbancia en el pico de 235 nm.....	120
Fig. 91. Degradación de 11 mL de fenol de 12.2 ppm en NaCl 0.5 M a un pH básico entre 12 y 13. La degradación de fenol se llevó a cabo en una celda de dos compartimentos utilizando como ánodo un ITO PS de 1.2 cm <sup>2</sup> y como cátodo una varilla de grafito de 1.3 cm <sup>2</sup> .....	121
Fig. 92. a) EAW de ITO PS evaluada en medio de NaCl 0.5 M a un pH básico entre 12 y 13 (mediante la adición de granallas de NaOH), en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE y a una velocidad de 0.1 V s <sup>-1</sup> . El WE fue el electrodo de ITO PS con un área de 0.6 cm <sup>2</sup> , una placa de Pt como CE de 1.8 cm <sup>2</sup> y un SCE como RE; en b) se utilizó las mismas condiciones pero se agregó 0.032 g de fenol.....	122
Fig. 93. Degradación de fenol utilizando como ánodo ITO recuperado con PS de 1.2cm <sup>2</sup> en la celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de 1.3 cm <sup>2</sup> cuando el electrolito del medio es a) NaCl 0.5 M y b) KNO <sub>3</sub> 0.3 M.....	122
Fig. 94. Reacción de formación de un polímero a partir del PhO <sup>-</sup> electroquímicamente generado. Imagen tomada de del trabajo de Belhadj <i>et. al</i> <sup>97</sup> .....	124
Fig. 95. Regresión lineal obtenida a partir de la medición de las corrientes de pico catódico en función de la cantidad en moles de KNO <sub>3</sub> 1 M cuando se realiza un barrido de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE.....	127
Fig. 96. Regresión lineal obtenida a partir de la medición de las corrientes progresivas en función de la cantidad en moles de KNO <sub>3</sub> 0.5 M cuando se realizar un barrido de 0.5 V/SCE hasta -1.38 V/SCE .....	128
Fig. 97. Diagrama obtenido del trabajo de Wood <i>et al.</i> <sup>84</sup> en donde se presenta la distribución de las especies mononucleares de los hidróxidos de indio en función del pH a 25 °C. Las especies que se muestran son: 0 (In <sup>3+</sup> ), 1 (In(OH) <sup>2+</sup> ), 2 [In(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> ], 3 [In(OH) <sub>3</sub> ] y 4 [In(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] .....	131

Fig. 98. Diagrama obtenido del trabajo de Wood <i>et al.</i> <sup>84</sup> del log de la concentración de Cl <sup>-</sup> en función del pH a 25 °C .....	132
Fig. 99. Diagrama de Pourbaix del indio obtenido para un sistema acuoso a 25°C.....	133
Fig. 100. Diagramas de potencial-pH obtenido a 25 °C para el Sn en un medio acuoso a 25°C.....	136
Fig. 101. Diagrama de Pourbaix para el cloro, en donde se muestra la estabilidad del hipoclorito .....	138
Fig. 102. Degradación de la materia orgánica a partir de la reacción con oxígeno atómico generado en la disolución piraña.....	139
Fig. 103. Espectro de XRD para ITO nuevo .....	140
Fig. 104. Las líneas representan el patrón de XRD que se corresponden al In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado con SnO <sub>2</sub> .....	140
Fig. 105. Espectro de XRD del ITO PS.....	141
Fig. 106. Las líneas representan el patrón de XRD que se corresponde con el SnO <sub>2</sub> .....	141
Fig. 107. Patrones de XRD para nanobarras de ITO, nanotorres de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y nanobarras de In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> obtenidos por Pan <i>et al.</i> <sup>108</sup> , en donde se muestran los picos principales .....	142
Fig. 108. Patrones de XRD de nanopartículas de óxido de indio preparadas a 0.02 kPa y un tratamiento posterior con calor a 320 °C por 25, 50 y 75 h. Espectros obtenidos por Lee <i>et al.</i> <sup>109</sup> .....	143

# CAPÍTULO I

## PROBLEMA, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### PROBLEMA

El óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) posee un 90% de óxido de indio. El indio es un metal que tiene una abundancia minoritaria en la corteza terrestre, su concentración varía en un intervalo de 1 - 0.05 ppm<sup>1,2</sup> y es comparable con la concentración de Ag. Además, este metal es considerado un metal raro ya que está presente sólo en unos pocos minerales naturales pero no como un compuesto independiente, sino que siempre se lo encuentra asociado a minerales principalmente de Zn ( $ZnS^{2,3}$  10-20ppm<sup>2,4</sup>) y en menor escala con minerales de Cu y Pb<sup>5,6</sup>. Por lo tanto, se lo obtiene principalmente como un subproducto de la minería y otras operaciones de refinado de minerales, recuperándose de los gases, polvos, escorias, residuos y aleaciones de zinc o fundición de plomo y zinc<sup>6,7</sup>.

En los últimos años, la demanda y el precio del indio se han elevado drásticamente, de un costo de 100 USD/kg en el 2002 a 1000 USD/kg en el 2005<sup>6,8</sup> y actualmente el precio se encuentra arriba de los 1000 USD/Kg. Esto se debe principalmente a su uso en la fabricación de películas delgadas de ITO (84% de la producción total<sup>4,6</sup>) que se emplean en múltiples dispositivos electrónicos debido a sus cualidades de transparencia y elevada conductividad<sup>1,4-6,9-13</sup>. Esta revolución en la tecnología ha provocado que se tome muy en cuenta que las reservas mundiales de In son limitadas y al existir una mayor demanda se hace necesaria la búsqueda de fuentes de reciclaje o recuperación. Por ello es importante: a) buscar nuevos materiales que puedan reemplazar al ITO, b) indagar en nuevas aplicaciones a partir de electrodos recuperados que puedan dar un mayor tiempo de uso a los diferentes paneles que contienen el ITO y c) buscar técnicas de recuperación del indio que es el principal componente de estas películas. Basándonos en estas necesidades exploramos la posibilidad de reciclar estas películas conductoras empleándolas en una aplicación que le de valor agregado como es en un ánodo para electrodescontaminación. Se plantea la caracterización electroquímica de electrodos de ITO recuperados mediante: a) lavado con clorobenceno y b) limpieza con disolución piraña ( $H_2O_2/H_2SO_4$ ).

Otro de los problemas que afectan actualmente a la humanidad es la contaminación de fuentes de agua, especialmente a partir de descargas industriales, las cuales pueden afectar gravemente al ser humano y la vida acuática por su naturaleza tóxica<sup>14</sup>. Es por esto que se han explorado diversos procedimientos de descontaminación, en donde, uno de los métodos que ha sido aplicado con buenos resultados es la oxidación electroquímica<sup>15</sup>. Por ello se plantea en este estudio la posibilidad de usar los electrodos de ITO recuperados en la descontaminación de agua con fenol en presencia de NaCl.

## **HIPÓTESIS**

Es posible emplear electrodos de ITO recuperados obtenidos a partir de ánodos de celdas fotovoltaicas orgánicas donde se electrodepositó poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), como ánodos en una celda electroquímica de dos compartimentos para llevar a cabo la electrodescontaminación de fenol en medio acuoso que contiene cloruros.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo general**

Generar un protocolo de recuperación de electrodos de ITO usados en celdas fotovoltaicas orgánicas caracterizándolo y comparando su respuesta electroquímica y su composición superficial con la de electrodos de ITO nuevos. Explorar el potencial uso de estos electrodos recuperados como ánodos en la degradación electroquímica de fenol en medio acuoso en un presencia de NaCl 0.5 M.

### **Objetivos específicos**

- Realizar la limpieza de electrodos de ITO, que fueron utilizados como ánodos de celdas fotovoltaicas donde se electrodepositó PEDOT mediante dos métodos que utilizan clorobenceno y disolución piraña.
- Calcular y comparar el área electroactiva de electrodos de ITO nuevo y recuperados utilizando tres técnicas electroquímicas: voltamperométríacíclica (CV), cronoamperometría (CA) y electrodo de disco rotatorio (RDE).
- Analizar las ventanas de electroactividad (EAW) de los electrodos recuperados y compararlos con electrodos de ITO nuevos en medio de KCl 0.1 M y KNO<sub>3</sub> 0.1 M.
- Determinar los cambios superficiales provocados en los electrodos por la imposición continua de un potencial en la barrera anódica y catódica mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Comparar los espectros UV/VIS de los electrodos en busca de diferencias significativas en los espectros luego de realizar barridos sucesivos hacia potenciales de barrera anódica y catódica.

- Realizar un estudio de Espectroscopía de energía de rayos-X dispersa (EDS) para conocer la composición química en capas internas de los tres electrodos y las diferencias entre cada uno de ellos.
- Obtener imágenes de la superficie de los electrodos, tanto nuevos como recuperados a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Comprobar mediante absorción atómica (AA) si existe desprendimiento de indio a partir de películas de ITO tratadas con disolución piraña.
- Montar una celda galvanostática de dos compartimentos para estudiar la degradación anódica de fenol, en la cual se usará como ánodo una placa de ITO y como cátodo una barra de grafito.
- Estudiar la estabilidad de los electrodos cuando actúan como ánodos en una celda de dos compartimentos en medio de NaCl 0.5 M.
- Llevar a cabo experimentos de degradación galvanostática en el compartimento anódico y encontrar el pH al cual la degradación de fenol transcurre de manera más eficiente utilizando como electrolito soporte NaCl 0.5 M.
- Analizar la eficiencia de la degradación de fenol mediante espectroscopía UV/VIS y a través de mediciones de carbón orgánico total (TOC) cuando la degradación se lleva a cabo en NaCl 0.5 M y KNO<sub>3</sub> 0.3 M.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Óxidos conductores transparentes (TCO)

Muchos óxidos metálicos son aislantes pero un caso interesante y opuesto a esta predicción se produce cuando los óxidos metálicos son eléctricamente conductores, es decir, conducen una cantidad apreciable de carga eléctrica aun cuando la teoría de bandas predice que tienen elevados valores en la banda prohibida. Este comportamiento está definido dentro de un grupo de materiales llamados óxidos conductores transparentes (TCO)<sup>16</sup>, que en los últimos años ha tenido gran interés debido a su uso en la fabricación de dispositivos electrónicos, pantallas (televisión, computadoras), celdas solares orgánicas, teléfonos táctiles entre otros.

Gran parte del trabajo relacionado con los TCO ha sido empírico y se ha centrado principalmente en los óxidos de ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> y sus respectivas variantes<sup>17</sup>. Un aspecto importante es que a pesar de una larga historia en la aplicación de los TCO todavía no hay una completa comprensión teórica de los materiales ni la capacidad de predecir de modo fiable las propiedades de nuevos materiales.

Estos óxidos poseen una banda prohibida amplia en la región ultravioleta, pero el nivel de Fermi está en la banda de conducción, debido a los centros que producen portadores de carga libre y además, muestran características muy particulares como<sup>18</sup>:

- El dopado a través de materiales donadores de electrones (*e.g.* Sn como donador en In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permite obtener densidades de electrones muy altas, que se acercan a 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>.
- Los óxidos puros como el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sin dopar) poseen considerables densidades de portadores de carga libre, por encima de 10<sup>17</sup> o 10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>. Esta fuente de conductividad todavía no ha sido explicada y se cree proviene de impurezas donadoras.
- Óxidos como el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y SnO<sub>2</sub> muestran una pronunciada combinación no estequiométrica con una deficiencia de O por encima del 1%, aún en condiciones de crecimiento equilibrado a elevadas temperaturas.

La banda prohibida en un TCO se ve alterada debido a las tensiones inducidas por las impurezas, las cuales llenan parcialmente la banda de conducción y provocan un bloqueo de los estados más bajos, produciéndose por lo tanto, una ampliación de la banda prohibida, a lo que se conoce como el efecto de Burstein-Moss ( $E_{BM}$ )<sup>17,19</sup>. En el caso de semiconductores degenerados este efecto

produce además un desplazamiento del nivel Fermi ( $\epsilon_F$ ) hacia la banda de conducción (CB). En la Fig. 1 se muestra el cambio producido luego de dopar un semiconductor.

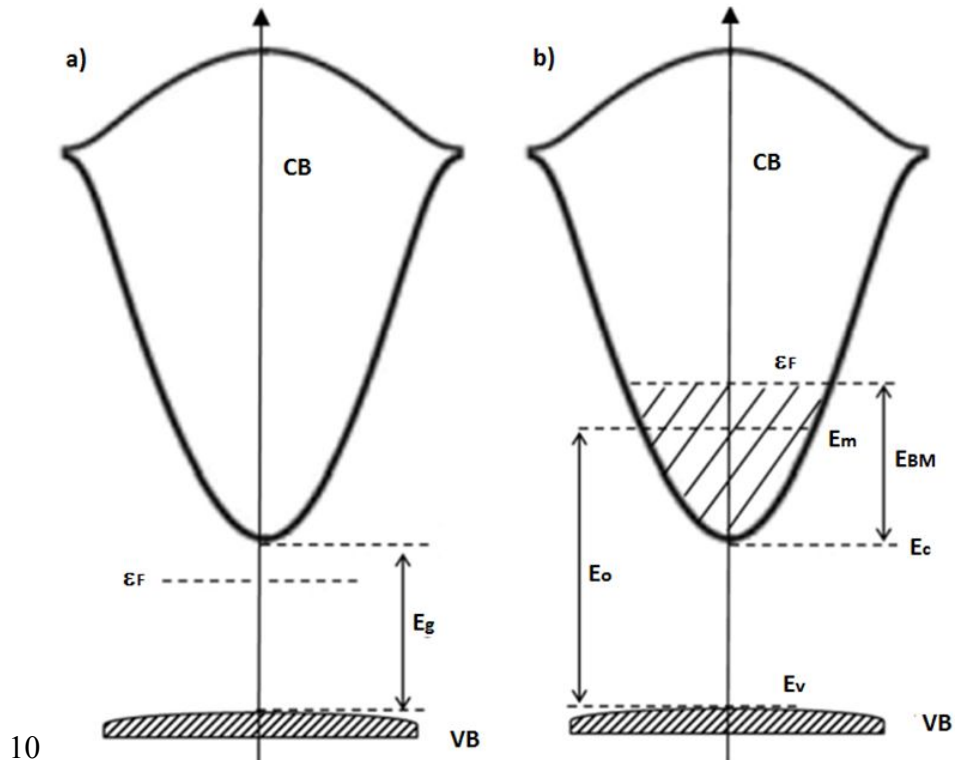


Fig. 1. a) Semiconductor no dopado en el que se muestra la banda prohibida  $E_g$ , la banda de valencia (VB), la banda de conducción (CB) y el nivel Fermi  $\epsilon_F$  b) semiconductor dopado en el que se indica el desplazamiento de Burstein-Moss, la banda prohibida óptica  $E_o$ , la porción óptica de menor energía en la CB  $E_m$ , la zona de mayor energía en la VB  $E_v$  y la zona de menor energía en la CB  $E_c$ .

A longitudes de onda corta ( $\sim 300$  nm) en un espectro de transmisión se produce la excitación fundamental de la banda prohibida que implica el salto de los electrones desde la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB). Este límite de absorción óptica de un semiconductor tipo  $n$  involucra transiciones desde la banda llena (VB) hacia la porción de menor energía  $E_m$  en la CB, que se encuentra a  $4kT$  por debajo del nivel Fermi. La banda óptica prohibida  $E_o$  está por lo tanto dada por la separación de energía entre  $E_m$  y el último nivel lleno de la banda de valencia<sup>20</sup> (Fig.1-b).

La  $E_o$  puede ser obtenida a partir de un espectro de transmitancia utilizando la ecuación de Tauc (1)<sup>21</sup>. En donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción (calculado a partir de la ecuación 2) de semiconductores amorfos cuando nos encontramos en la región del espectro de alta absorción, suponiendo que los bordes de la banda son parabólicos y que los elementos de la matriz tienen una energía independiente para las transiciones entre las bandas.

$$(\alpha E)^{1/2} = A(E - E_o) \quad (1)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d}(\ln T) \quad (2)$$

La constante A de la ecuación (1) en semiconductores amorfos toma valores entre  $10^5$  y  $10^6$   $\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1}$  y prácticamente es independiente de la composición química del material<sup>21,22</sup> mientras que el parámetro d de la ecuación (2) representa el espesor de la película del semiconductor. La  $E_0$  puede ser calculada a partir del intercepto en el eje X de la parte lineal de la gráfica  $(\alpha E)^{1/2}$  vs E, a lo que se conoce como la gráfica de Tauc<sup>21-24</sup>.

Algunas propiedades ópticas que son características de los TCO incluyen, su elevada transparencia ( $\sim 80\%$ ) en la región visible del espectro 400-700 nm y es en esta región donde los espectros de transmitancia y reflexión presentan oscilaciones debido a los efectos de interferencia de la película. Un ejemplo lo constituye la Fig. 2 que corresponde a la respuesta del ZnO donde a medida que se aumenta la longitud de onda  $\sim 1000$  nm vemos una disminución de la transmisión mientras que a  $\sim 1500$  nm se produce un correspondiente incremento de la reflexión debido a las oscilaciones colectivas de los electrones en la banda de conducción que se conoce como oscilación de plasma o plasmones para abreviar. Existe además, una absorción sustancial debido a estas oscilaciones que para el caso de este óxido ocurre a una longitud de onda de plasma característica,  $\lambda_p$ <sup>17</sup>.

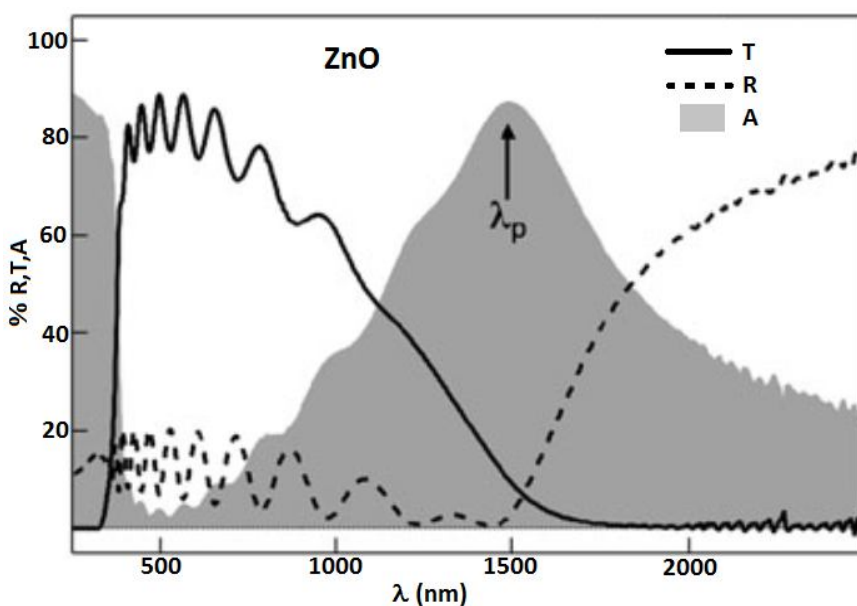


Fig. 2. Espectro óptico de ZnO que es un TCO en donde se muestran los espectros de transmisión (T), reflexión (R) y absorción (A)

La mayor parte de TCO son de tipo *n* debido a que es más fácil formar vacantes de oxígeno o cationes intersticiales en el óxido. Sin embargo, las investigaciones recientes tienen como reto desarrollar TCO a partir de semiconductores tipo *p* con conductividades comparables a los del tipo *n* que se encuentran en un orden de  $10^3$  (S/cm)<sup>17</sup>.



## 2.2. Óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO)

El ITO es un semiconductor que se encuentra dentro del grupo de los TCO, es empleado en múltiples dispositivos electrónicos, como las pantallas de cristal líquido (LCD), diodos emisores de luz (LED), diodos orgánicos emisores de luz (OLED), paneles de plasma (PDP)<sup>25</sup>, celdas solares, como sustrato conductor para la deposición de diferentes materiales<sup>26-29</sup>, entre otras aplicaciones. Otros óxidos tales como el SnO<sub>2</sub> y el ZnO han sido probados en la fabricación de pantallas planas, sin embargo, el ITO continúa siendo el más utilizado<sup>17</sup> debido a su alta transmisión de la luz visible (80%) y su baja resistencia eléctrica (25-30 Ω)<sup>17,25,26,30</sup>.

Es un semiconductor degenerado tipo *n* en el que, tanto el contenido de óxido de estaño (10%) como las vacancias de oxígeno son responsables del nivel de dopaje y del aumento en la densidad de cargas libres y posee una amplia banda prohibida<sup>25,30</sup> de 3.8 eV.

En la Fig. 3 se puede ver una representación de la estructura superficial del ITO en la que destacan los espacios debidos a vacantes de oxígeno y el dopaje con estaño<sup>31</sup>.

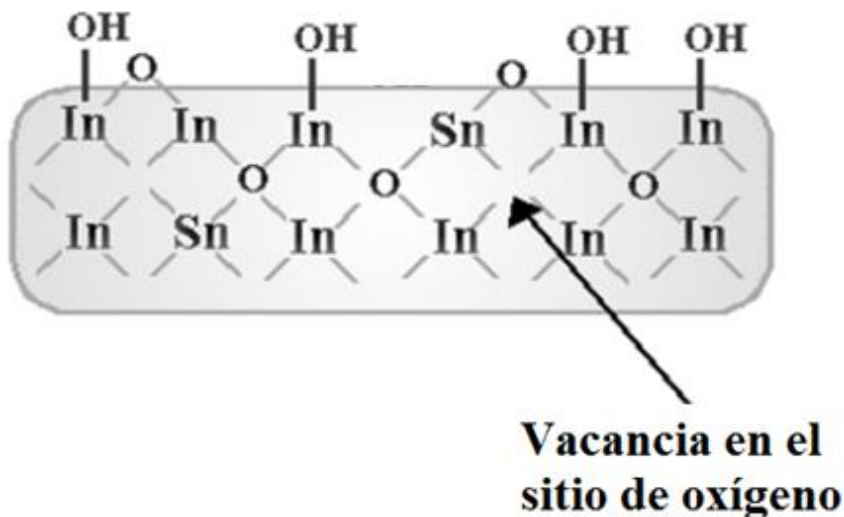


Fig. 3. Diagrama superficial de la superficie del óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO)

En el caso del ITO el desplazamiento debido al efecto de Burstein-Moss se produce debido a que las bandas de conducción y valencia se desplazan en energía como resultado de la dispersión electrón-electrón y electrón-impurezas del Sn que es el material dopante<sup>19</sup>.

### 2.3. Oxidación electroquímica en el tratamiento de aguas contaminadas

El incremento en la producción industrial, la limitada disponibilidad de fuentes de agua dulce en el planeta y una legislación ambiental más estricta pero necesaria para preservarlo, han motivado el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de degradar contaminantes de forma más eficiente y con menores costos<sup>32-35</sup>.

Los tratamientos biológicos son los procesos más económicos usados para la eliminación de contaminantes orgánicos que se degradan fácilmente cuando están presentes en agua<sup>35</sup>. No obstante, la situación es completamente diferente cuando el agua contiene contaminantes tóxicos refractarios (resistentes a tratamientos biológicos). En este caso se tiene que disminuir la toxicidad con un tratamiento previo al biológico para incrementar la biodegradabilidad de los contaminantes<sup>15</sup>. Lo anterior se puede lograr con un proceso de oxidación avanzada (AOP) que involucra una oxidación severa del contaminante.

Sin embargo, la optimización de dos o más procesos acoplados es compleja y usualmente se prefiere la mineralización de contaminantes orgánicos en un solo paso, entendiendo por mineralización al proceso de transformación química de la materia orgánica que puede llegar a la destrucción total de los compuestos orgánicos dando lugar a productos inorgánicos sencillos como CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, etc. La mineralización de estas sustancias puede lograrse por varios AOP: incineración, procesos de oxidación con aire húmedo (WAO), oxidación química con oxidantes fuertes y los métodos electroquímicos<sup>15</sup>. Este último método de mineralización se ha convertido en una de las técnicas más ampliamente estudiadas en estos últimos tiempos y cada vez es más utilizada debido a la eficiencia en la degradación de una variedad de productos orgánicos<sup>32</sup> con un excelente factor de consumo energético.

La incineración electroquímica es interesante en el tratamiento de aguas contaminadas con una demanda química de oxígeno (COD) menor a 5 g L<sup>-1</sup> y es competitiva con los procesos de oxidación química (con oxidantes fuertes). La principal ventaja de esta tecnología es que no se requieren reactivos químicos y de hecho, solo se consume energía eléctrica en el proceso de mineralización<sup>15,33</sup>; además, el proceso electroquímico es considerado una tecnología "verde", o ambientalmente amigable, debido a que no se introducen nuevas sustancias orgánicas, hay un aprovechamiento directo de la energía y se busca la producción de desechos no contaminantes<sup>15</sup>. Otras ventajas incluyen: la inmovilización del catalizador (electrodo), lo que reduce la necesidad de una separación posterior de la mezcla; las variables (corriente y potencial) pueden ser fácilmente controladas (automatización del proceso) y el costo del equipamiento no es tan elevado<sup>36</sup> al trabajar en modo galvanostático.

El fenol es un ejemplo de un compuesto orgánico persistente que se encuentra en aguas de desecho de diferentes industrias que incluyen: refinerías, plantas de acero, productoras de colorantes, farmacéuticas, productoras de plástico, síntesis de caucho, productoras de papel,

cerámica, producción de resinas, textil, entre otras<sup>32,33,37</sup>. Por ello y dado que se conoce muy bien su mecanismo de degradación en distintos electrodos y medios, se tomó como modelo para este estudio.

### 2.3.1. Mecanismo de la Mineralización Electroquímica

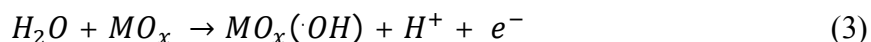
La mineralización electroquímica puede ocurrir a través de la oxidación del contaminante ya sea mediante una oxidación directa (sobre el electrodo) o a través de la oxidación indirecta (especies generadas electroquímicamente en la disolución que poseen un potencial redox muy positivo).

#### 2.3.1.1. Oxidación anódica directa

En general, la reacción de oxidación anódica directa está acompañada por la transferencia de oxígeno proveniente del agua a los productos de la reacción en un proceso que se conoce como activación del agua, proceso que se lleva a cabo por dos métodos que involucran la degradación del contaminante a través del "oxígeno activo" que en realidad es el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) que puede estar física o químicamente adsorbido<sup>15,32</sup>.

La importancia del radical hidroxilo radica en que es uno de los más poderosos oxidantes (2.7 V/NHE) junto con: el flúor (2.85 V/NHE), ozono (2.07 V/NHE) y cloro (1.36 V/NHE)<sup>38</sup>, y las técnicas que lo generan se han convertido en una de las tecnologías más prometedoras en la degradación de contaminantes debido a que se puede llegar a una mineralización completa del compuesto orgánico<sup>36,39-44</sup>.

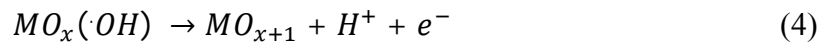
En cualquiera de las dos metodologías de oxidación directa el primer paso involucra la oxidación de una molécula de agua en la superficie del óxido del metal (semiconductor),  $\text{MO}_x$ , que forma radicales hidroxilos adsorbidos (3)<sup>15,32,45</sup>:



Los siguientes pasos dependen de la naturaleza de la interacción entre el ánodo (semiconductor) y el radical hidroxilo electro-generado. Se describen por lo tanto dos métodos de oxidación:

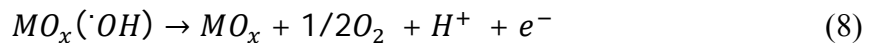
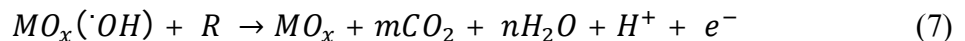
- **Método de activación por quimisorción:** la adsorción del agua ocurre en una región de potencial en donde existe estabilidad termodinámica. Los radicales hidroxilos

interaccionan con el metal formando óxidos superiores (4), lo que resulta en la quimisorción del "oxígeno activo" en la superficie del ánodo que posteriormente podrá reaccionar con el contaminante (5) o participar en la reacción de evolución de oxígeno (6) a través de la descomposición de los óxidos superiores que se formaron y regenerando los estados de oxidación menores<sup>15,32,34,36,45</sup>:



La reacción tiene lugar a potenciales más bajos que los potenciales termodinámicos de oxidación del agua. Sin embargo, para lograr este tipo de activación del agua se requieren electrodos electrocatalíticos. De hecho, la adsorción del agua se logra en el electrodo solo si la energía de enlace  $MO_x(\cdot OH)$  excede la energía de disociación del agua en  $\cdot H + \cdot OH$ <sup>15</sup>.

- **Método de activación por fisiorción:** la descarga electrolítica ocurre en potenciales por encima de la estabilidad termodinámica del agua. De acuerdo con este mecanismo, la descarga del agua en el electrodo produce "oxígeno activo" ( $\cdot OH$ ) (7), que es la principal especie involucrada en la degradación. Por otro lado, la superficie del electrodo también puede participar en la reacción de evolución de oxígeno (8)<sup>15,32,34,36</sup>.



La reactividad de estos radicales es mucho más marcada que en el caso anterior, ya que en este caso se encuentran fisiorbidos a la superficie del electrodo y están más disponibles para ser atrapados por el contaminante.

La reacción entre los compuestos orgánicos con el radical hidroxilo generado electroquímicamente es una reacción competitiva con la reacción lateral para la formación de oxígeno (6 y 8). La actividad de estos radicales hidroxilos está fuertemente ligada a la interacción entre éstos y la superficie del electrodo, siendo más eficiente el proceso de degradación mientras menor sea la interacción de los  $\cdot OH$  con la superficie del electrodo. En general, un ánodo debe tener un alto sobrepotencial en cuanto a la reacción de evolución del oxígeno cuando queremos

llevar a cabo un proceso de AOP. En caso contrario, una gran cantidad de corriente se perderá en la producción de  $O_2$  y la eficiencia de la corriente disminuye<sup>15,32,46,47</sup>.

Los mecanismos anteriormente descritos para la degradación de un contaminante (R) donde se toma en cuenta la reacción de evolución del oxígeno se pueden representar en el siguiente esquema (Fig. 4) que se detalla a continuación<sup>35</sup>:

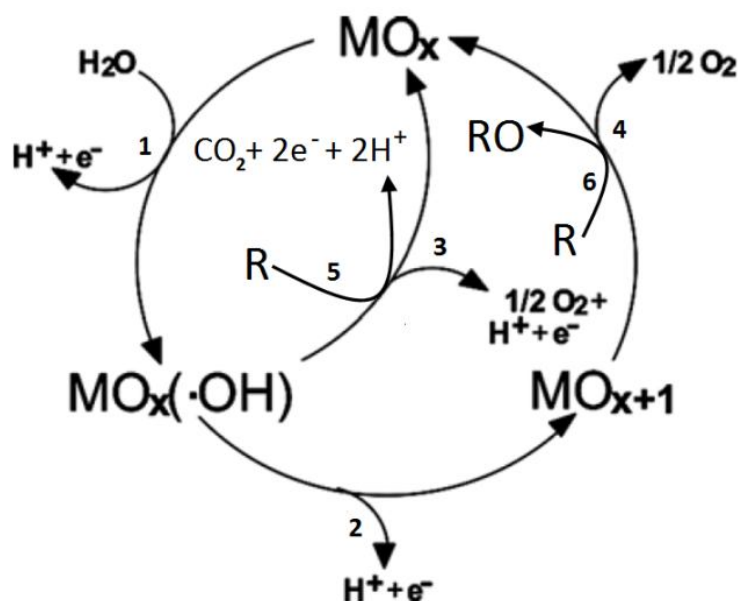


Fig. 4. Esquema generalizado para la conversión (6) y combustión (5) de un contaminante orgánico junto con las reacciones simultáneas de evolución del oxígeno (3 y 4). El primer paso (1) corresponde a la oxidación del agua y el (2) representa la transición de O a  $\cdot OH$  a la red del óxido que se encuentra como ánodo

Si nos centramos en el material del semiconductor que va a actuar como ánodo en un proceso de degradación, encontramos dos tipos de electrodos. Los electrodos activos, en los que la oxidación del contaminante está mediada por la formación de óxidos superiores del metal ( $MO_{x+1}$ ) ya que existe un estado de oxidación más alto disponible (e.g.  $RuO_2$  o  $IrO_2$ ), lo cual permite una oxidación selectiva. Por otro lado, encontramos los electrodos no-activos que no presentan estados de oxidación elevados, por lo que la especie orgánica es oxidada mediante el radical hidroxilo adsorbido a la superficie (e.g.  $SnO_2$  o  $PbO_2$ ) y esto provoca la combustión completa del contaminante<sup>36</sup>.

### 2.3.1.2. Oxidación anódica indirecta

El uso de NaCl como electrolito soporte permite realizar además, una oxidación indirecta de un contaminante debido a la formación de especies activas generadas electroquímicamente<sup>32,34,36,37,42,46,48,49</sup>. Los iones  $Cl^-$  pueden ser oxidados a cloro gas (9), sin

embargo, esta especie es inestable<sup>49</sup> por encima de un pH de 4 (Fig.5). Teóricamente durante un proceso de electrólisis en un medio básico se pueden producir ácido hipocloroso (HClO), clorito (ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), clorato (ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que a temperaturas alrededor de los 25 °C la formación del ácido hipocloroso (10) e hipoclorito (11) son las reacciones predominantes sobre la formación de cloratos o percloratos lo cual puede verse reflejado en el diagrama de Pourbaix<sup>50</sup> de la Fig. 5 (diagrama descrito en el anexo A.3 Pág. 143). Adicionalmente, el ácido hipocloroso puede establecer un equilibrio con el agua (pK<sub>a</sub> = 7.53) (12), reacción que estará favorecida a un pH básico.

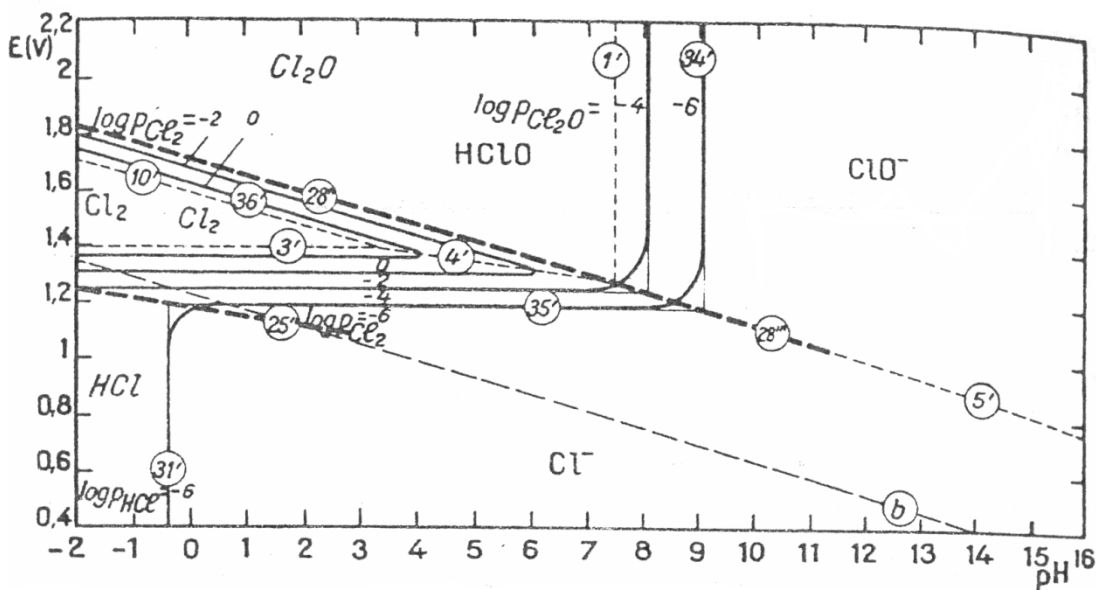
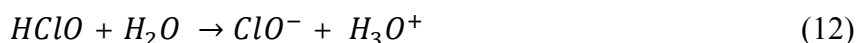
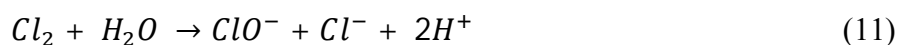
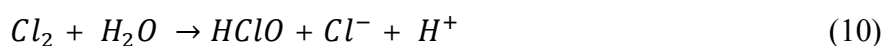


Fig. 5. Diagramas de Pourbaix para el cloro en un sistema acuoso que contiene 1 g L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> a 25 °C en donde se pueden ver las especies disueltas Cl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub>, HClO y ClO<sup>-</sup> y las especies gaseosas Cl<sub>2</sub> y Cl<sub>2</sub>O

De acuerdo con la literatura, la velocidad de remoción de un contaminante orgánico en un proceso de oxidación indirecto se debe a la formación de cloro gas (Cl<sub>2</sub>) y especialmente de hipoclorito (ClO<sup>-</sup>), los cuales son poderosos agentes oxidantes<sup>32,34,36,37,42,46,48</sup>.

En un paso inicial del experimento es probable que la oxidación se deba al Cl<sub>2</sub> en disolución (*e.g.* ácido hipocloroso HClO), sin embargo, a medida que continúa la electrólisis, el hipoclorito se

produce con rapidez, y debido a su elevada solubilidad es probable que sea el que determine el mecanismo de degradación de acuerdo a la ecuación (13). De esta manera la velocidad de remoción de los contaminantes orgánicos que no tengan un potencial de oxidación tan alto puede mejorar en presencia de NaCl<sup>36,42</sup> que también actúa como electrolito soporte incrementando la conductividad. Lo cual resulta en una disminución del voltaje de celda que ocasiona un decremento significativo en el consumo de energía<sup>42</sup>.



### 2.3.1.3. Uso de los TCO como ánodos en la degradación de contaminantes

Los productos electrolíticos generados en la oxidación anódica dependen fuertemente del material del electrodo así como de las condiciones de operación y son estas dos variables las que permiten aumentar la eficiencia y duración del electrodo. En relación a esto, se han evaluado materiales como grafito y platino, entre otros, pero ninguno tiene suficiente sobrepotencial para la evolución del O<sub>2</sub> como para usarlos en oxidación directa y de hecho hay muy pocos electrodos disponibles que tienen esta característica como el de diamante dopado con boro (BDDE)<sup>47</sup>. A pesar de que el electrodo de óxido de indio y estaño (ITO) tiene un buen potencial como material para ser un fotoelectrodo, ha recibido menos atención en comparación con TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO y otros óxidos<sup>40</sup>. Algunos procesos de degradación descritos en la literatura que usan de forma directa o indirecta películas de ITO se detallan a continuación:

- Bandara *et al.*<sup>47</sup> utilizan películas de ITO depositadas en vidrio para la degradación de Eosina Y en presencia de KCl. Lograron una buena disminución del contaminante junto con una buena estabilidad del electrodo. La presencia de Cl<sup>-</sup> les permitió proponer que son las especies de cloro activo las que llevan a cabo la desaparición de la Eosina Y.
- En el campo de la descontaminación se puede utilizar un catalizador soportado sobre películas de ITO, como es el caso de la degradación de Rodamina B estudiada por Li J. *et al.*<sup>51</sup>. En este caso fabricaron películas de Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>/ITO que fueron utilizadas como fotoelectrodos (irradiación del electrodo con una determinada longitud de onda).
- Se ha estudiado además el uso de ITO como fotoelectrodo en la degradación de colorantes azo en los trabajos de Habibi *et al.*<sup>39,40</sup>. Aquí, el ITO genera radicales ·OH mediante la activación con radiación de λ = 315 a 400 nm proveniente de una lámpara de mercurio de alta presión.

- Finalmente, Li Z. X. *et al.*<sup>52</sup> degradaron bisfenol A usando películas de Au-TiO<sub>2</sub>/ITO en una celda de dos compartimentos usando como electrolito soporte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.05M. La oxidación del contaminante se llevó a cabo mediante dos técnicas: la fotoquímica y la fotoelectroquímica (aplicación de un determinado potencial y una determinada longitud de onda sobre el electrodo).

El óxido de estaño SnO<sub>2</sub> puro es un semiconductor tipo *n* que tiene elevada transparencia en la región visible y una conductividad razonable<sup>53,54</sup>. Se lo ha utilizado en diversas aplicaciones de dispositivos electrónicos por ser un TCO mecánicamente resistente<sup>55,56</sup>. Además, se han reportado aplicaciones como en sensores de gas, reconocimiento de compuestos orgánicos volátiles, celdas solares, recubrimientos resistentes, entre otros<sup>53,56</sup>. Otra de las aplicaciones involucra la degradación de compuestos refractarios gracias al elevado sobrepotencial con respecto a la reacción de evolución de oxígeno<sup>54</sup>, elevada estabilidad química y electroquímica y por su amplia banda prohibida (3.5 a 3.6 eV)<sup>54,55</sup>. Como ejemplo de esta aplicación, Kötzt *et al.*<sup>54</sup> investigaron la degradación de fenol en medio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N (pH 12) y consiguieron una desaparición casi completa del carbón orgánico total (TOC), lo que indica que el fenol fue oxidado principalmente a CO<sub>2</sub> (mineralización completa).

Por su lado, Comninellis y Pulgarin<sup>57</sup> investigaron la degradación del fenol con ánodos de SnO<sub>2</sub> y pudieron degradar el fenol con mayor eficiencia en relación a los resultados logrados en un electrodo de Pt y llegaron a una remoción de TOC casi completa.



# CAPÍTULO III

## MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

### 3.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

La Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se basa en el efecto fotoeléctrico, descubierto por Heinrich Rudolf Hertz en 1887 y explicado por Albert Einstein en 1905. La técnica se basa en el bombardeo de un átomo o molécula con rayos-X, de suficiente energía, capaces de expulsar un electrón del átomo.

Todos los electrones cuyas energías de enlace son menores que la energía de excitación de los rayos-X son emitidos y las energías cinéticas de los electrones desprendidos ( $E_k$ ) son medidas y analizadas. La energía necesaria para desprender a los electrones de capas internas en el átomo ( $E_x$ ), cumple la siguiente relación (14):

$$E_x = E_b + E_k + \Phi \quad (14)$$

En donde  $E_b$  es la energía de ionización, también llamada energía de enlace de los electrones (BE) que se relaciona con el nivel Fermi ( $\epsilon_F$ ) y  $\Phi$  es la función trabajo del espectrómetro<sup>58</sup>.

El exceso de energía que un átomo posee después de quitar un electrón de una capa interna puede ser emitido en forma de un fotón de rayos-X con una energía característica que depende de la energía de separación de los niveles involucrados, pero es independiente de la energía gastada en la creación del agujero<sup>59,60</sup> (Fig. 6 parte inferior izquierda). Sin embargo, una forma alternativa en la que un átomo excitado puede retornar a un estado de menor energía es mediante la expulsión de uno de sus electrones desde un estado en donde el electrón esté unido con menor fuerza. La pérdida de radiación debida a esta transición es llamada el efecto Auger y los electrones expulsados son llamados electrones Auger, en honor a Pierre Victor Auger quien describió el proceso en 1925<sup>60</sup>. El proceso de emisión de los electrones Auger ocurre cuando un electrón ( $E_{bk}$ ) deja un átomo (Fig. 6 parte superior izquierda), lo que produce una perturbación severa y se crea un estado energético altamente inestable. El agujero del estado fundamental es entonces llenado por la transición de un electrón de un nivel externo ( $E_{bL1}$ ). La energía ganada en esta transición puede ser transferida a otro electrón ( $E_{bL2,3}$ ) que es expulsado del átomo como un electrón Auger (Fig.6 derecha)<sup>59</sup>. En general, la probabilidad para que ocurra el efecto Auger aumenta al disminuir la diferencia de los estados de energía correspondientes<sup>60</sup>.

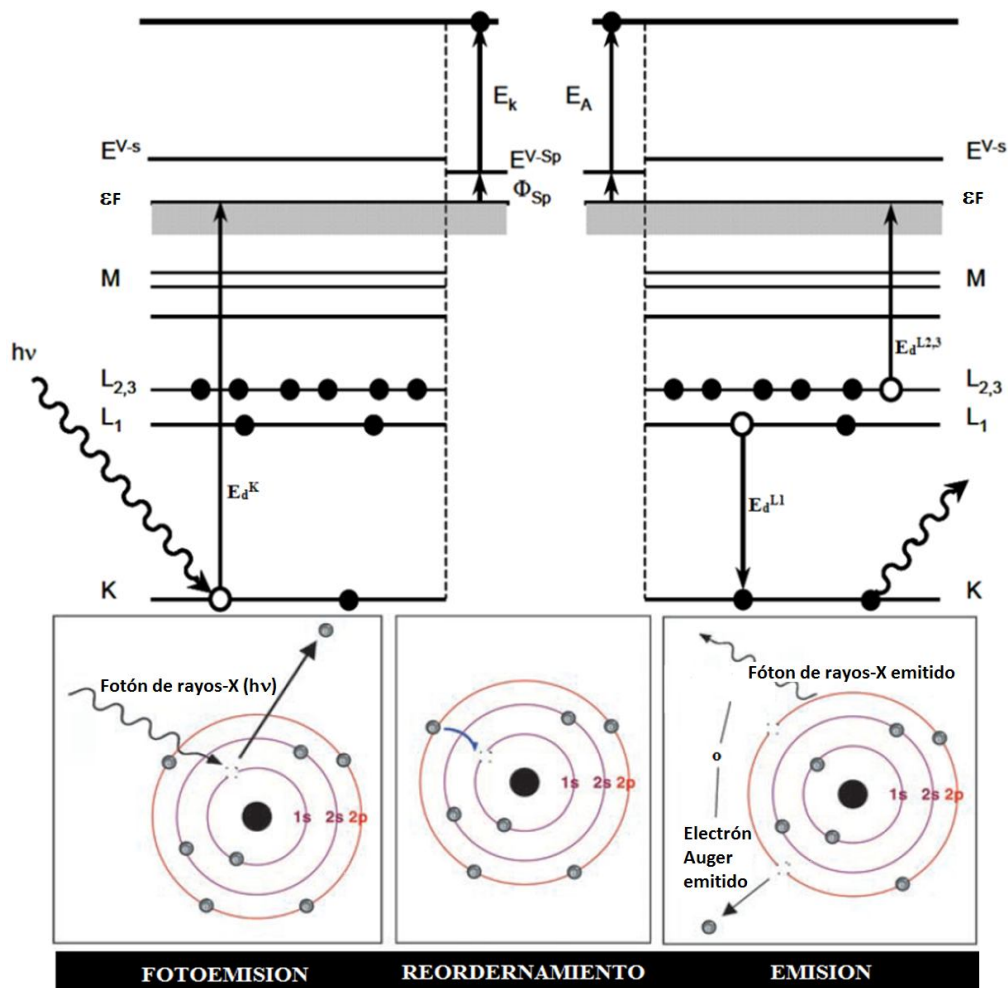


Fig. 6. Parte superior, diagrama de energía de la fotoionización de Auger.  $\epsilon_F$  es el nivel Fermi,  $E^{V-s}$  y  $E^{V-sp}$  son los niveles de vacío de la muestra y del espectrofotómetro respectivamente,  $E_k$  y  $E_A$  son las energías cinéticas de los fotoelectrones y de los electrones Auger,  $\Phi_{Sp}$  es la función trabajo del espectrómetro. En la parte inferior se muestra una representación de las formas en las que puede emitir energía un átomo cuando es impactado por un haz de rayos-X

Los electrones Auger detectados así como los rayos-X de los electrones excitados contienen importante información para la determinación de los estados químicos de los átomos involucrados<sup>59</sup>. En el detector, se determinarán tanto las energías cinéticas de los fotoelectrones como el número de electrones que lo golpean (Fig.7), obteniéndose gráficas de la cantidad de electrones en función de la BE en electrónvoltio (eV).

Para realizar la cuantificación se puede utilizar las alturas de pico o el área de los mismos. La altura es raramente empleada debido a las variaciones en la redisolución, forma de las líneas y ampliación del pico por variaciones en el estado químico<sup>59</sup>.

Las BE de los electrones de niveles internos están afectadas por los electrones de valencia y por el ambiente químico del átomo, por lo que en XPS se podrán obtener los desplazamientos químicos de un determinado átomo en función del ambiente que lo rodea<sup>60</sup>. De esta forma, cualquier corrimiento de la señal que aumente la BE se relacionará con un aumento en el estado de oxidación del átomo. En general, cualquier parámetro (estado de oxidación, electronegatividad del ligando, coordinación) que pueda afectar la densidad electrónica en el átomo afectado puede producir un desplazamiento químico en la BE<sup>58,59</sup>.

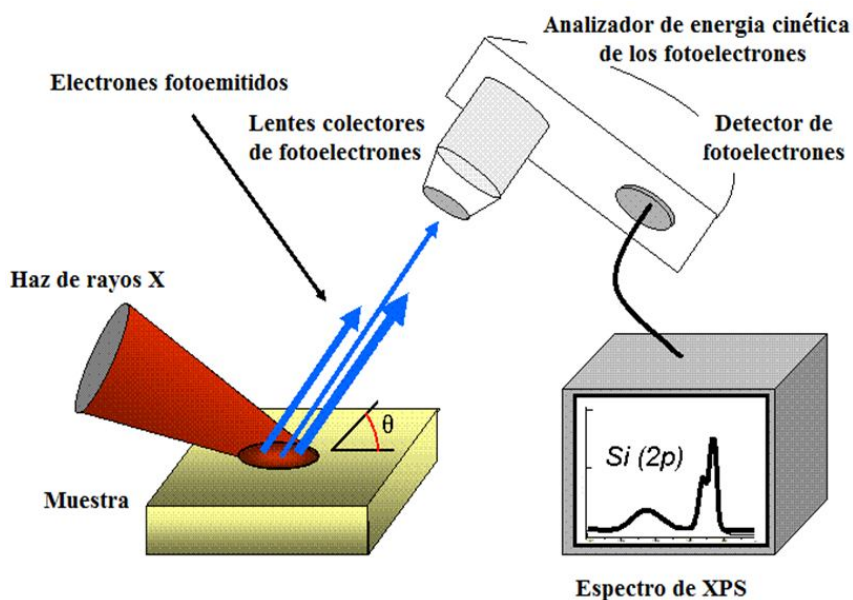


Fig. 7. Esquema de los componentes y funcionamiento del XPS

La atracción que existe entre el núcleo y los electrones de niveles internos puede estar disminuida por la presencia de los electrones más externos. Si uno de estos electrones de valencia es removido, se disminuye el apantallamiento y la carga nuclear efectiva que afecta a los niveles internos incrementa, sin embargo, esto también incrementará la BE<sup>58,60</sup>.

Los fotoelectrones generados de un pico característico se someterán a diferentes interacciones con los electrones de la muestra sólida produciendo un fondo continuo, adicionalmente, debido a las sucesivas excitaciones electrónicas inducidas por los fotoelectrones la intensidad de este fondo continuo puede variar mucho por lo que es necesario hacer correcciones debidas a esta señal de fondo<sup>59</sup>.

La corrección lineal también denominado el método de la línea recta es simple pero da resultados correctos solo cuando existe un cambio pequeño en la señal de fondo, el método alternativo es el de Shirley en el cual la intensidad de la señal de fondo en un punto es determinada por análisis iterativos y de esta manera se obtiene una intensidad proporcional para todo el área del pico por

encima de la señal de fondo hacia energías de enlace mayores. Este último método permite obtener mediciones con precisiones adecuadas cuando existen cambios graduales en la intensidad de fondo pero esta intensidad es casi horizontal. Es común encontrar pendientes de fondo en cuyo caso la expresión Shirley no es satisfactoria<sup>59</sup>, sin embargo, la corrección Shirley que aunque no es totalmente correcta ni físicamente simple se le utiliza ampliamente<sup>59</sup> y fue la corrección elegida para este estudio.

### 3.1.1. Elementos y ambiente químico analizado para los electrodos de ITO utilizando la técnica de XPS

Los elementos que forman parte del ITO son: indio, estaño y oxígeno, los cuales se encuentran enlazados químicamente en el seno del material, pero se sabe además, que en la superficie del ITO pueden existir hidróxidos de indio que se encuentran físicamente adsorbidos (Fig. 8)<sup>31</sup>. Cada elemento producirá una señal característica que puede desdoblarse en función del ambiente químico que lo rodea.

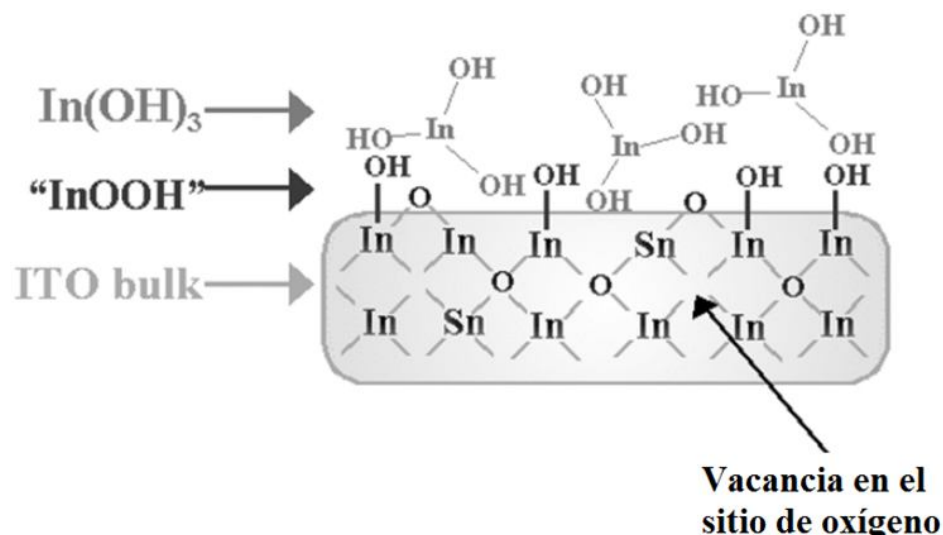


Fig. 8. Vista esquemática de la superficie del ITO y los diferentes ambientes químicos que podemos detectar

Con lo dicho anteriormente, se sabe que la señal del oxígeno estará compuesta por tres ambientes químicos: oxígeno enlazado en el seno del material con el In y el Sn para formar óxidos, oxígeno de la periferia que forma oxohidróxidos químicamente enlazados (InOOH) e hidróxidos superficiales físicamente adsorbidos [ $\text{In(OH)}_3$ ] y finalmente el oxígeno que se encuentra junto a imperfecciones de la red cristalina en el seno del material. Para el caso del indio y el estaño tendremos una situación análoga que se describe más adelante.

El análisis de los espectros obtenidos por XPS involucra la deconvolución de la señal obtenida para cada uno de los elementos presentes (In, Sn y O) en función de su ambiente químico. Para dicha operación se usó el programa AAnalyzer en donde es necesario fijar dos valores específicos para cada elemento: el Lorentziano (L) y el Gaussiano (G), dichos valores deben además estar correlacionados en todos los picos analizados. En el caso del oxígeno, se fijó en un valor de 0.2 para el Lorentziano y de 1.50066 para el Gaussiano, mientras que para el caso del In y el Sn estos dos valores se calcularon a partir de la relación:  $L^2 + G^2 = FWHM^2$  (ancho máximo a la mitad de la altura del pico), sabiendo que el valor de FWHM es 1.05 eV y 1.04 eV, respectivamente. Además, la mayor contribución viene dada por el valor de Gaussiano con un 76% para el In y un 75% para el Sn.

Los estudios de XPS se basan en los resultados obtenidos por Donley *et al.*<sup>31</sup>. Para el caso del oxígeno (Fig. 9), se utilizaron cuatro componentes: el pico O<sub>A</sub> corresponde a los oxígenos que participan en la formación de óxidos (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SnO<sub>2</sub>), el pico O<sub>B</sub> representa las imperfecciones dentro de la red cristalina, el pico O<sub>C</sub> se asigna a los grupos hidróxido y/o oxi-hidróxido que se correlaciona según la energía de enlace con In(OH)<sub>3</sub> o InOOH y el pico O<sub>D</sub> que se usa para mejorar el ajuste de los picos y se puede originar a partir de contaminantes adventicios o puede surgir debido a efectos en el estado final del proceso de fotoemisión en la capa molecular superior.

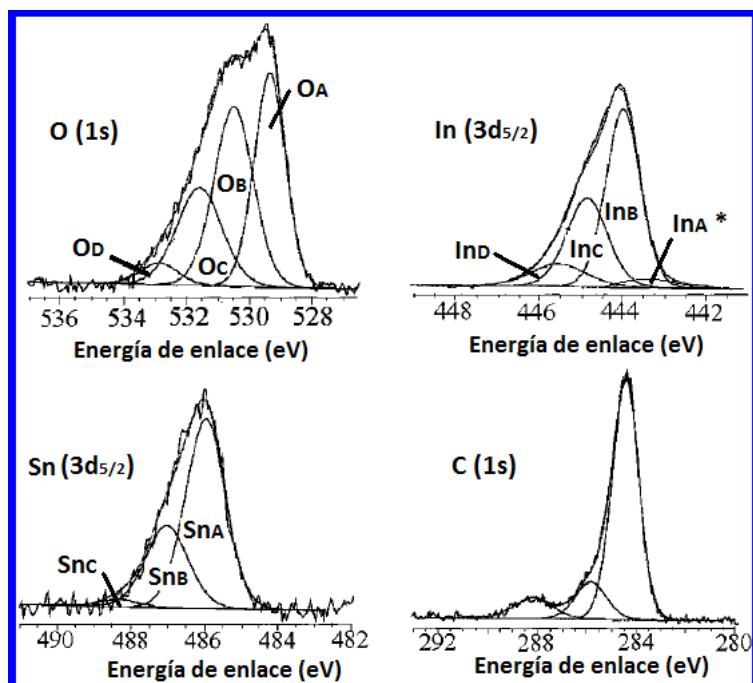


Fig. 9. En la parte superior se muestran los espectros de XPS obtenidos por Donley *et al.*<sup>31</sup> para ITO. \*Figura modificada para indicar el In<sub>A</sub>

Para el caso del indio, se llevaron a cabo varios ajustes con dos, tres y cuatro picos, obteniéndose los mejores resultados para la deconvolución con cuatro picos, el primero asignado con la letra In<sub>A</sub> se relaciona a la señal del In<sup>0</sup>, de acuerdo a los datos obtenidos por Bejital *et al.*<sup>61</sup>, mientras

que los picos restantes, designados con las letras In<sub>B</sub>, In<sub>C</sub>, In<sub>D</sub>, se relacionaron con los resultados obtenidos por Donley *et al.*<sup>31</sup> (Fig. 9), en donde el segundo pico corresponde a los óxidos formados, el tercero es asignado a los hidróxidos y el último se debe a errores en el ajuste de los picos o por posible contaminación de la superficie.

Para el caso del estaño, la deconvolución se llevó a cabo utilizando tres picos, descritos en el trabajo de Donley *et al.*<sup>31</sup> (Fig. 9) que los podemos asignar de la siguiente manera: pico Sn<sub>C</sub> componente no identificado (por ser el más pequeño), mientras que los picos Sn<sub>A</sub> y Sn<sub>B</sub> corresponden a las contribuciones de SnO<sub>2</sub> y especies de SnOH respectivamente.

### 3.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Cuando un haz de electrones de elevada energía interactúa con los átomos de una muestra, existen varios fenómenos que pueden ocurrir; si la muestra es muy delgada, los electrones pueden ser transmitidos a través de ésta, no ser absorbidos y formar una imagen, este fenómeno es usado en la técnica conocida como microscopio electrónico de transmisión (TEM). Si la muestra es gruesa, los electrones no pueden transmitirse, son absorbidos y emergen de la superficie partículas (*e.g.* electrones, rayos-X y fotones), en este caso el fenómeno es usado en la técnica que se describe como microscopía electrónica de barrido (SEM)<sup>62</sup>.

El SEM nos permite obtener información acerca de la topografía superficial, estructura cristalina, composición química y comportamiento eléctrico en la superficie de una muestra<sup>62</sup>, siendo una técnica que se extiende en el ámbito de la aplicación como un microscopio de alta resolución para una gran variedad de especímenes<sup>63</sup>.

En el SEM, se emiten electrones con energías que se encuentran en un rango de 2 a 40 keV, los electrones son emitidos desde una pistola de electrones (Fig. 10); siendo las más comunes: un filamento de tungsteno, hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>) donde la emisión de campo que se basa en la aplicación de un elevado campo eléctrico a una punta fina<sup>62,64</sup>. El haz de electrones es magnificado al pasar a través de dos o tres lentes condensadores (de diámetro entre 1 a 10 nm) y se dirige hacia el lente objetivo que mejora la resolución del instrumento. Finalmente, el haz llega a la muestra y escanea un área superficial seleccionada en dos direcciones perpendiculares (x - y), mediante un barrido a través de dos bobinas de exploración<sup>62-64</sup>.

Varias señales (electrones Auger, rayos-X, fotones) son generadas por el resultado del impacto de los electrones incidentes, las cuales son colectadas para formar una imagen de la muestra y analizar la estructura superficial<sup>62,63</sup> (Fig. 10).

Los electrones penetran la muestra en un volumen que tiene la forma de una gota, en donde, tanto las dimensiones como la profundidad está en general determinadas por<sup>62</sup>:

- **La energía del haz de electrones:** la energía del haz es directamente proporcional a la profundidad de penetración.
- **Las masas atómicas de los elementos:** mientras menor sea la masa atómica de los elementos, la penetración en la muestra aumenta.
- **El ángulo con el que el haz golpea la muestra:** o ángulo de incidencia, que al aumentar aumenta también la profundidad a la que llega el haz.

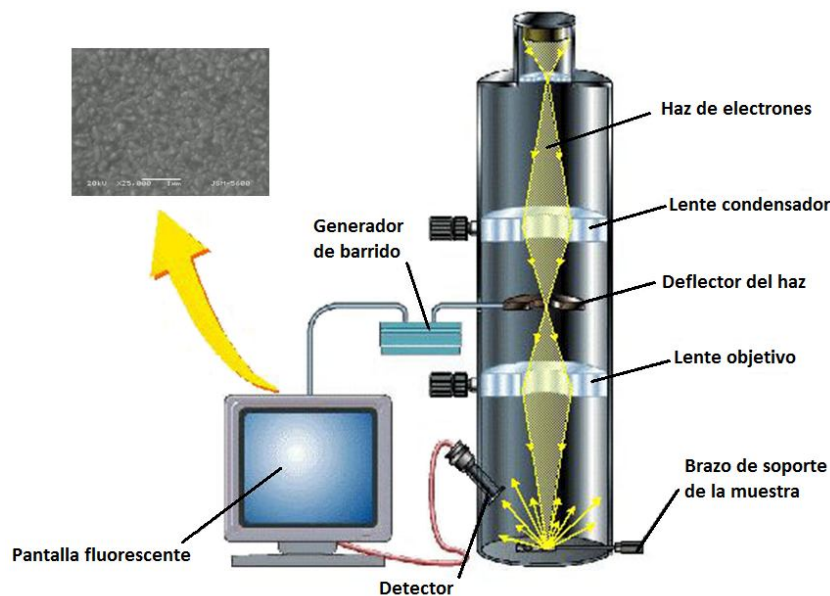


Fig. 10. Diseño del microscopio electrónico de barrido SEM

### 3.2.1. Espectroscopía de dispersión de rayos-X (EDS)

Como se indicó anteriormente, un material puede emitir diversas señales, que incluyen a los rayos-X. Un sistema EDS incluye un detector de rayos-X constituido por cristales de Si(Li) que operan a bajos voltajes. El cristal absorbe la energía de los rayos-X desprendidos por la muestra, libera  $e^-$  y se vuelve conductor generando además una variación de potencial o voltaje dentro del cristal. Cada elemento es capaz de emitir un rayo-X característico que será transformado a un valor de voltaje proporcional, de esta forma se pueden identificar, diferenciar y cuantificar varios elementos en una muestra. El EDS permite describir por lo tanto la composición química de un material, crear un mapa de elementos y su distribución espacial, en donde, cada elemento aparece

identificado con un color característico. El sistema EDS está integrado al SEM junto con su detector, un termo para enfriar (con nitrógeno líquido) y un programa adecuado para analizar los espectros.

El voltaje de aceleración de los electrodos determina la energía cinética con la que éstos llegan a la muestra y por lo tanto se puede tener información a diferentes profundidades, si este fenómeno es combinado con un sistema de EDS<sup>64</sup>, podemos obtener la composición química de una muestra a diferentes profundidades.

### 3.3. Métodos electroquímicos

#### 3.3.1. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica muy popular y ampliamente utilizada debido a la facilidad con la que se obtiene información cualitativa en una reacción electroquímica<sup>65-67</sup>. El poder de la técnica reside en el hecho de que se obtiene información acerca de reacciones químicas acopladas al proceso electroquímico como: datos termodinámicos del proceso redox, constantes cinéticas de una reacción química heterogénea, comportamientos que nos pueden indicar si existen reacciones químicas acopladas y/o procesos de adsorción.

La CV es usualmente el primer experimento que se lleva a cabo en un estudio electroquímico para un sistema nuevo, ya que permite obtener de manera rápida la localización de los potenciales de oxidación y reducción de las especies electroactivas y una evaluación conveniente de los efectos que tiene el medio en el proceso redox<sup>65,67</sup>.

En la CV un potencióstato aplica, sobre el electrodo de trabajo, un barrido triangular de potencial en una disolución no agitada que parte de un potencial inicial ( $E_i$ ), llega a un potencial máximo ( $E_{\lambda 1}$ ) y regresa hasta un potencial mínimo ( $E_{\lambda 2}$ ) hasta regresar a un potencial final ( $E_f$ ) que puede ser igual al inicial (Fig. 11-a). Dependiendo de la información que se desea obtener se pueden realizar uno o varios ciclos. Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente resultante y se obtienen gráficas de la corriente ( $i$ ) en función del potencial aplicado ( $E$ ) respecto al valor de potencial del electrodo de referencia a lo que se denomina un voltamperograma<sup>66,67</sup> (Fig. 11-b).

El potencial se barre linealmente a una velocidad de barrido  $v$  (V/s), partiendo del  $E_i$  que aumenta hasta llegar a  $E_{\lambda 1}$  en un tiempo  $t = \lambda$  de acuerdo a la ecuación (15), mientras que cuando  $t > \lambda$  el potencial en cualquier momento está dado por la ecuación (16)<sup>65</sup>:



$$E = E_i + v \lambda \quad (15)$$

$$E = E_i + 2v\lambda - vt \quad (16)$$

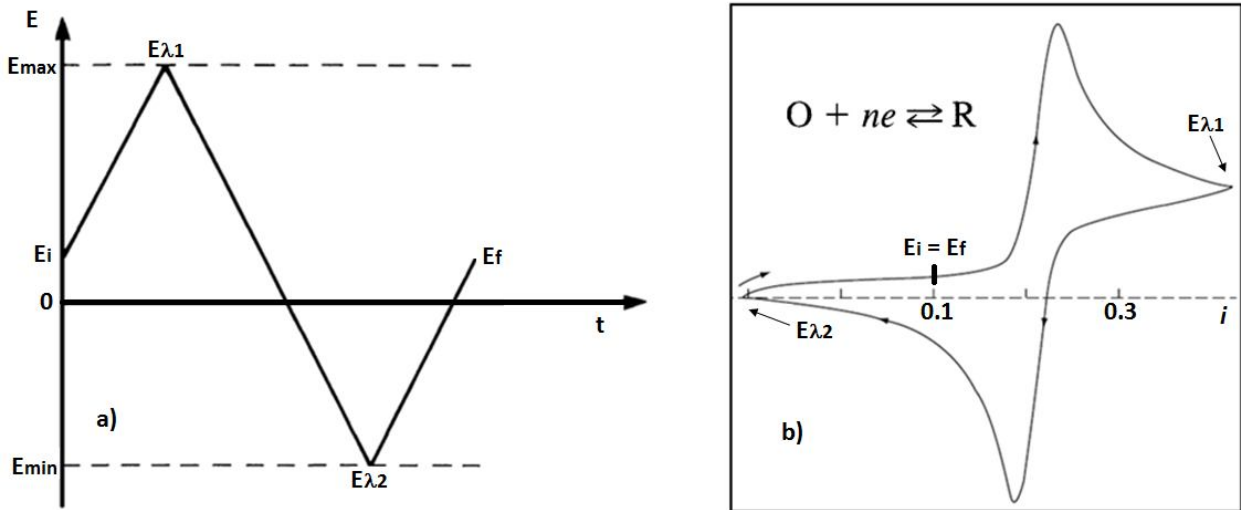


Fig. 11. a) Barrido triangular de potencial utilizado en una CV, en donde partimos de un potencial inicial  $E_i$ , llegando a un potencial máximo  $E_{\lambda 1}$  hasta un potencial mínimo  $E_{\lambda 2}$  para terminar el barrido en un potencial final  $E_f$ . En b) se aprecia la señal obtenida como un voltamperograma para una especie que se encuentra en su estado reducido (R) pasa a su estado oxidado (O)

Cuando se aplica un potencial en sentido anódico, la concentración del reductor en la superficie del electrodo ( $C_R$ ) cambia su concentración en relación a la concentración que tienen en el seno de la solución ( $C_R^*$ ) de tal forma que  $C_R < C_R^*$ . Igualmente, si aplicamos un potencial en sentido catódico la concentración del oxidante en la superficie del electrodo ( $C_O$ ) disminuye en relación a la concentración que tiene en el seno de la solución ( $C_O^*$ ). Esto crea un gradiente de concentración en las cercanías del electrodo y provoca que la sustancia cuya concentración ha disminuido se mueva hacia el electrodo por efectos de la difusión y la reacción está controlada por la transferencia de masa. La porción de la solución afectada por la difusión se denomina *capa de difusión* y su espesor ( $\delta$ ) cambia en función del potencial aplicado<sup>68</sup>.

El concepto de concentración superficial cambia no solamente debido a la reacción que ocurre en la superficie sino también a los efectos de la doble capa eléctrica (EDL). La concentración superficial debe por lo tanto ser entendida como una concentración a una distancia del electrodo muy pequeña comparada con el espesor de la doble capa pero lo suficientemente larga para no sentir los efectos de la EDL. Esta condición se encuentra usualmente a una distancia de 1 nm de la superficie del electrodo<sup>68</sup>.

En un electrodo plano, en donde el flujo de la capa de difusión es lineal (una sola dimensión) y bajo condiciones de estado estacionario ( $E_i$  Fig.11), la densidad de flujo es constante a lo largo de

todo el camino ( $\delta$ ) y no fluye ninguna corriente faradaica. Cuando cambiamos el potencial ya sea en sentido anódico o catódico, la sustancia electroactiva es oxidada o reducida y fluye una corriente faradaica que crece rápidamente hasta que la concentración de la especie cae a cero. En este punto la corriente medida se corresponde con el valor más alto posible del gradiente de concentración ( $C^*/\delta$ ). Un aumento adicional en el flujo de difusión es imposible, por lo que la corriente empieza a caer y se genera un pico de oxidación o de reducción<sup>65,68</sup>.

Si asumimos que en una reacción general  $O + ne \leftrightarrow R$ , la transferencia de electrones en la superficie del electrodo es rápida, de manera que las especies O y R se ajustan inmediatamente a la relación dictada por la ecuación de Nernst, podemos describir las concentraciones de estas especies en función de la ecuación (17)<sup>65</sup>:

$$\frac{C_O(0,t)}{C_R(0,t)} = f(t) = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{\circ'})\right] \quad (17)$$

Si la ecuación (17) se resuelve utilizando varios artificios matemáticos, y sabiendo que  $\sigma = (nF/RT)v$  podemos llegar a la ecuación (18) que nos describe el comportamiento de la corriente, en donde  $D_O$  es el coeficiente de difusión de la especie oxidante,  $n$  es el número de electrones, intercambiados en la reacción,  $F$  constante de Faraday y  $A$  es el área del electrodo<sup>65</sup>:

$$i = n F A C_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2} \chi(\sigma t) \quad (18)$$

En donde  $\chi(\sigma t)$  se describe de acuerdo a la ecuación (19).

$$\chi(\sigma t) = \frac{j(\sigma t)}{n F A C_O^* (\pi D_O \sigma)^{1/2}} \quad (19)$$

Adicionalmente, la ecuación (18) puede resolverse por varios métodos, en donde se obtiene finalmente una relación en la que la corriente máxima alcanzada, anódica o catódica<sup>65</sup>, ( $i_p$ ) es proporcional a  $C^*$  y  $v^{1/2}$ . A 25 °C, con  $A$  en  $\text{cm}^2$ ,  $D$  en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $C^*$  en  $\text{mol}/\text{cm}^3$  y  $v$  en  $\text{V}/\text{s}$ , la corriente  $i_p$  se obtiene en amperios según la relación de la ecuación (20), que también se le conoce como la ecuación de Randles-Sevcik<sup>65,67</sup>.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C^* v^{1/2} \quad (20)$$

### 3.3.2. Cronoamperometría (CA)

Si buscamos estudiar una reacción en función del potencial aplicado, como por ejemplo, la reacción de reducción del antraceno (An) a su anión radical estable ( $An^{\cdot -}$ ) de acuerdo a la ecuación (21) tendremos dos situaciones<sup>65</sup>:



- **El potencial aplicado ( $E_1$ ) es igual al  $E^\circ$  del par  $An/An^{\cdot -}$ :** no se produce ninguna corriente faradaica y la reacción no procede (Fig. 12-a).
- **El potencial aplicado ( $E_2$ ) es más negativo que el  $E^\circ$  del par  $An/An^{\cdot -}$ :** se favorece la reacción de reducción (Fig. 12-a), la cual se produce a una elevada velocidad y genera una corriente faradaica susceptible de ser medida. Bajo esta condición el An prácticamente no existe en la superficie del electrodo y su concentración en la interfase disminuye con el tiempo, mientras mayor sea el tiempo ( $t_3 > t_2 > t_1$ ) en el que se aplica el potencial  $E_2$  menor será la concentración de An (Fig. 12-b).

Se considera entonces que a un potencial  $E_2$  la reacción está controlada por una transferencia de masa. En la interfase se genera un gradiente de concentración que provoca la difusión o el flujo continuo de An a la superficie del electrodo. Tanto el flujo como la corriente generados son proporcionales al gradiente de concentración en la superficie del electrodo. Sin embargo, la pendiente en el perfil de concentración disminuye con el tiempo y con ello la corriente (Fig. 12 b-c). A este tipo de experimento se le llama Cronoamperometría (CA), debido a que la corriente es representada en función del tiempo (Fig. 12-c)<sup>65</sup>.

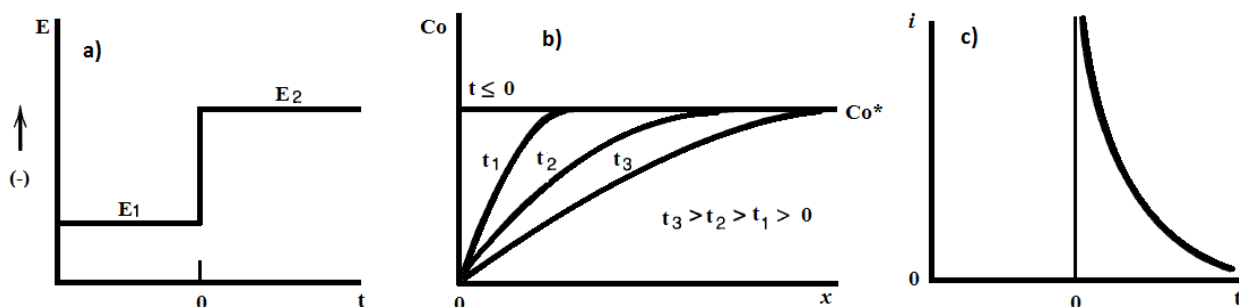


Fig. 12. a) Pulsos de potencial en los cuales la especie que está inicialmente en la disolución es electro-inactiva a  $E_1$ , pero es reducida a una velocidad limitada por la difusión en  $E_2$ , b) perfiles de concentración a varios tiempos y c) flujo de corriente en función del tiempo

Si ahora consideramos un programa de pulsos de potencial como el que se expone en la Fig. 13-a, vemos que el primer pulso de  $E_1$  a  $E_2$  es el mismo que el explicado en el experimento anterior. Si

este último pulso se mantiene por un periodo de tiempo  $t = \tau$ , tendremos la acumulación del producto reducido (*e.g.* anión radical del antraceno) en la región cercana al electrodo. Sin embargo, en el segundo pulso, después de que ha transcurrido un  $t = \tau_1$ , el potencial retorna a  $E_1$  durante un tiempo  $\tau_2$  en donde solo la especie oxidada (*e.g.* antraceno) es estable y puede existir en las cercanías del electrodo, así que, una corriente anódica fluye y se produce la reoxidación (Fig.13-b). Este experimento se denomina Cronoamperometría de doble pulso<sup>65</sup>.

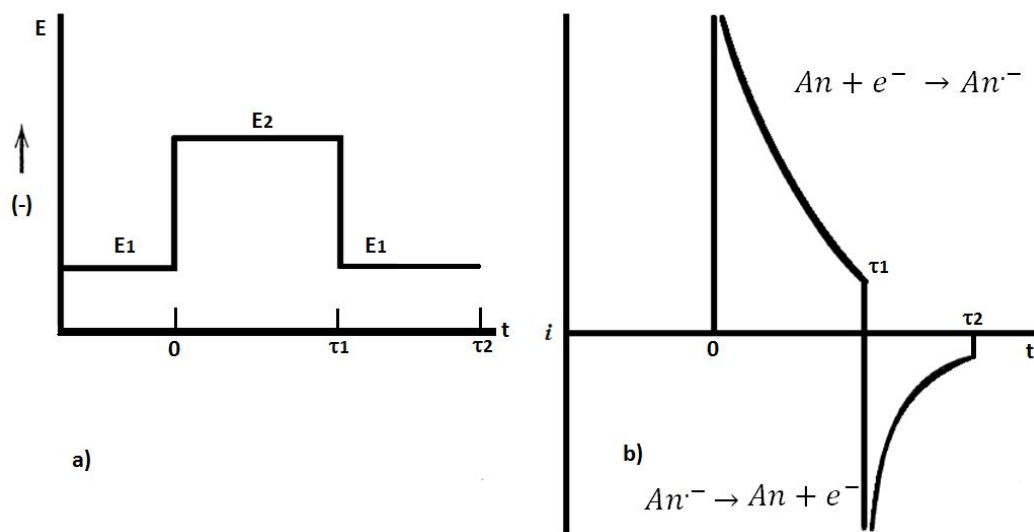


Fig. 13. Cronoamperometría de doble pulso, a) forma típica de los pulsos de potencial y b) respuesta obtenida

Al realizar un tratamiento cuantitativo del comportamiento anterior podemos encontrar una relación que nos permita calcular la corriente limitada por la difusión ( $i_d$ ), en un electrodo plano (*e.g.* disco de Pt), a partir de la resolución de la ecuación lineal de la difusión (22)<sup>65</sup>.

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \quad (22)$$

Asumiendo que la disolución no tiene agitación y considerando una reacción general en la que  $O + ne^- \rightarrow R$  e imponiendo tres condiciones de frontera descritas bajo las ecuaciones (23), (24) y (25) podemos resolver la ecuación diferencial<sup>65</sup>.

$$C_O(x, 0) = C_O^* \quad (23)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x, t) = C_O^* \quad (24)$$

$$C_O(0, t) = 0 \quad (\text{para } t > 0) \quad (25)$$

La condición inicial (23) simplemente expresa la condición de homogeneidad de la solución antes de que empiece el experimento ( $t = 0$ ); la condición semi-infinita (24) es una afirmación de que

las regiones distantes del electrodo ( $x$ ) son imperturbables en el experimento y la tercera condición expresa la condición de la superficie del electrodo después de la transición de potencial<sup>65</sup>.

Obtenemos así la ecuación que relaciona  $i_d$  medida en amperios (A) con  $t^{1/2}$  en  $s^{-1/2}$ ,  $F$  en  $C\ mol^{-1}$ ,  $D$  en  $cm^2\ s^{-1}$ ,  $A$  en  $cm^2$  y  $C_O^*$  en  $mol\ cm^{-3}$ .

$$i_d(t) = \frac{n F A D_O^{1/2} C_O^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (26)$$

En la práctica, la medición del comportamiento  $i_d-t$  bajo las condiciones de la ecuación de Cottrell percibe algunas limitaciones experimentales en función de la instrumentación utilizada<sup>65</sup>.

- **Limitaciones Potenciostáticas:** la ecuación (19) predice elevadas corrientes en tiempos cortos, pero la corriente máxima depende de la corriente y voltaje que pueda detectar el potenciostato.
- **Limitaciones en el dispositivo de representación:** durante la parte inicial de la corriente transitoria, los dispositivos de registro pueden saturarse y es necesario un tiempo para la recuperación de las lecturas precisas.
- **Limitaciones impuestas por  $R_u$  (resistencia no compensada) y  $C_d$  (capacitancia de la doble capa):** por un periodo de algunos pulsos aplicados, existe una contribución apreciable de corriente de carga que está superpuesta a la corriente total medida y puede ser difícil la identificación precisa de una corriente faradaica. El tiempo durante el cual se recogen los datos después de que se aplica un pulso debe ser mucho mayor que  $R_u C_d$  (s).

### 3.3.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)

El electrodo de disco rotatorio (RDE) es utilizado para uno de los pocos sistemas en los cuales se toman en cuenta efectos convectivos, difusivos e hidrodinámicos. Es un electrodo bastante simple, que se construye a partir de un disco conductor incrustado o acoplado a un material aislante (Fig.14), en donde, uno de los factores más importantes es que no se produzca el ingreso de la disolución entre el disco conductor y el material aislante<sup>65</sup>.

El electrodo está en contacto con una varilla conductora que a su vez está conectada a un motor que gira (Fig. 14) a una cierta frecuencia  $f$  (revoluciones por segundo). El descriptor más importante para este disco es la velocidad angular  $\omega$  ( $s^{-1}$ ) en donde  $\omega = 2\pi f^{65}$ .

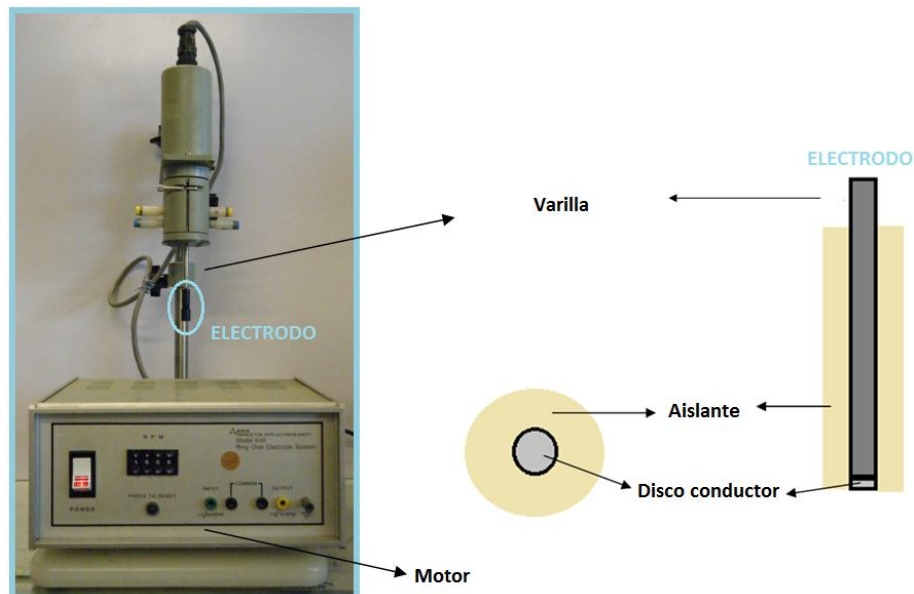


Fig. 14. Configuración de un electrodo de disco rotatorio (RDE)

La técnica se fundamenta en la voltamperometría de barrido lineal (LSV), en la que se aplica un barrido lineal de potencial que parte de un valor inicial y llega hasta uno final (Fig. 15-a). Se aplica una determinada  $\omega$  y se fija un valor de  $\omega$ . Bajo estas condiciones, se alcanza un perfil en donde la corriente llega a un estado estacionario generada por un aporte constante de masa al electrodo, de un valor constante, a lo que se le denomina corriente límite ( $i_l$ ), ya sea anódica ( $i_{l,a}$ ) o catódica ( $i_{l,c}$ ) como se aprecia en la Fig. 15-b<sup>65</sup>.

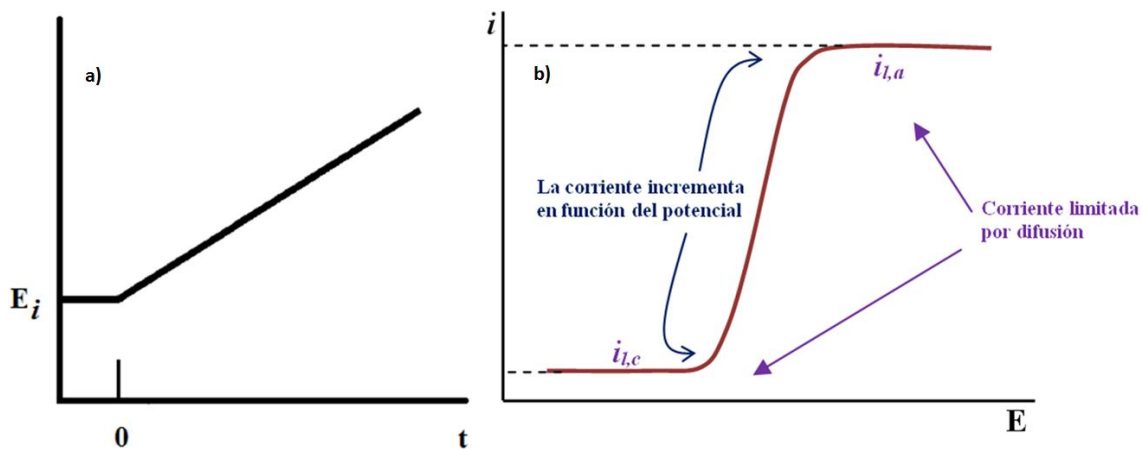


Fig. 15. a) Barrido lineal o rampa de potencial que inicia en un potencial  $E_i$  b) gráfica obtenida con un RDE cuando realizamos un barrido lineal de potencial, se muestra la corriente limitante anódica  $i_{l,a}$  y la limitante catódica  $i_{l,c}$

La característica más importante cuando alcanzamos esta región de corriente límite, es que la concentración de la especie electroactiva oxidada o reducida en la superficie del electrodo no depende de la difusión de dicha especie hacia el electrodo. Esto se debe a que en este caso la capa de difusión mantiene un espesor constante gracias a la agitación de la solución que proviene de la rotación del electrodo<sup>65</sup>.

Bajo estas condiciones, se ha logrado definir la ecuación de Levich, la cual describe el comportamiento tanto en la rama catódica ( $i_{l,c}$ ) como anódica ( $i_{l,a}$ ) con respecto a la velocidad angular ( $\omega$ ) como se indica en la ecuación (27) y (28)<sup>65</sup>. Para estas ecuaciones  $C_O^*$  y  $D_O$  son respectivamente la concentración en el seno de la disolución y el coeficiente de difusión de la especie oxidante y  $C_R^*$  y  $D_R$  serán igualmente la concentración en el seno de la disolución y el coeficiente de difusión de la especie reductora. La corriente límite se obtiene en amperios (A) cuando F esta expresado en C mol<sup>-1</sup>, D en m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, A en m<sup>2</sup>, C en mol m<sup>-3</sup>,  $\omega$  en rad s<sup>-1</sup> y  $v$  en V s<sup>-1</sup>.

$$i_{l,c} = -0.62 n F A D_O^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} C_O^* \quad (27)$$

$$i_{l,a} = 0.62 n F A D_R^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} C_R^* \quad (28)$$

### 3.4. Área microscópica y área geométrica

El área geométrica ( $A_g$ ) o área macroscópica puede ser determinada con herramientas ordinarias como una regla o un vernier. Se la define como el área lisa del electrodo<sup>69</sup> en donde no se toman en cuenta las diferentes imperfecciones como ondulaciones, grietas y asperezas. Matemáticamente es la sección transversal formada por la proyección de los límites del electrodo (Fig. 16)<sup>65</sup>. Surge por lo tanto el concepto de un área microscópica ( $A_m$ ) (Fig. 16), que toma en consideración todos los defectos superficiales que a simple vista no se pueden distinguir. Solo en electrodos líquidos (*e.g.* mercurio) el área macro y microscópica coinciden pero en materiales sólidos el área microscópica generalmente es mayor<sup>65,69</sup> y se puede definir el factor de rugosidad  $\rho$  de acuerdo a la ecuación (29).

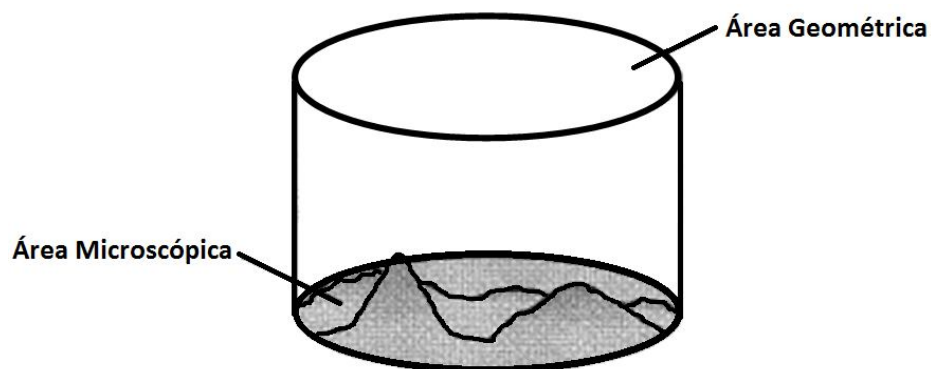


Fig. 16. Esquema de la superficie del electrodo en donde se puede distinguir la diferencia entre el área geométrica y el área microscópica

$$\rho = \frac{A_m}{A_g} \quad (29)$$

Varias ecuaciones electroquímicas involucran el área electroactiva o área real para la determinación de parámetros cinéticos, la cual considera el área microscópica que presenta actividad electroquímica. En los electrodos de un solo material (Pt, Au, Pd) el área microscópica es muy cercana a la electroactiva; pero esta situación no es generalizada a óxidos metálicos o al electrodo de diamante dopado con boro. En nuestro caso, se compararon las áreas obtenidas entre los electrodos de ITO nuevo y los recuperados para saber si la superficie que tiene actividad electroquímica ha sido modificada.

Se han propuesto varios métodos para la determinación del área, pero tratándose de una caracterización electroquímica de los electrodos de ITO, se eligieron tres métodos. En ellos se emplean disoluciones con sustancias cuyo comportamiento sea fijo y reversible como es el  $K_3Fe(CN)_6$  y el  $K_4Fe(CN)_6$  disueltos en KCl 1 M. Estos compuestos tienen la ventaja de que los coeficientes de difusión de ambas especies son conocidos para este medio.

### 3.4.1. Voltamperometría cíclica (CV)

La determinación del área electroactiva mediante CV requiere la obtención de curvas de voltamperometría a diferentes velocidades de barrido. Se grafican las corrientes de pico en función de la raíz de la velocidad de barrido y se obtiene una recta descrita por la ecuación de Randles-Sevcik (20) de cuya pendiente ( $m$ ) se puede obtener el área (ecuación 30).

$$A = \frac{m}{(2.69 \times 10^5) n^{3/2} D^{1/2} C^*} \quad (30)$$



En el caso de analizar el pico anódico se colocan los valores correspondientes en cuanto a coeficiente de difusión ( $D_R$ ) como concentración en el seno de la disolución ( $C_R^*$ ) de la especie que es susceptible a ser oxidada o agente reductor y en el caso del pico catódico el de la especie susceptible a ser reducida o agente oxidante  $D_O$  y  $C_O^*$ .

### 3.5.2. Cronoamperometría (CA)

En CA, la corriente es definida como el flujo de especies a través de un plano a  $x = 0$ . La velocidad total de la reacción en moles por segundo, que se relaciona con la corriente total en amperios, depende del área del electrodo en donde la reacción se lleva a cabo.

En la mayor parte de experimentos con CA con pulsos que duran entre 1 ms a 10 s, la capa de difusión puede variar de unos micrómetros a unos cientos de nanómetros de espesor. Esta distancia es más grande que la escala de rugosidades en un electrodo lo suficientemente pulido. Por lo tanto, en esta escala de la capa de difusión, el electrodo aparece plano, la concentración de la especie electroactiva forma planos paralelos al electrodo en la capa de difusión y se obtiene el área geométrica del electrodo (Fig. 17-a)<sup>65</sup>.

Si ahora imaginamos una situación en la que se aplica un pulso de menor tiempo (100 ns), la capa de difusión solo tendrá un espesor de 10 nm, cuyo valor se asemeja a la altura de las rugosidades en un electrodo y en este caso la concentración de la especie electroactiva tiende a seguir las características superficiales del electrodo. Para este caso se obtiene un área mayor a la geométrica que se aproxima al área microscópica pero podría no ser tan grande porque las características de rugosidad de menor escala que la longitud de difusión tienden a ser promediadas dentro del campo de difusión (Fig. 17-b)<sup>65</sup>.

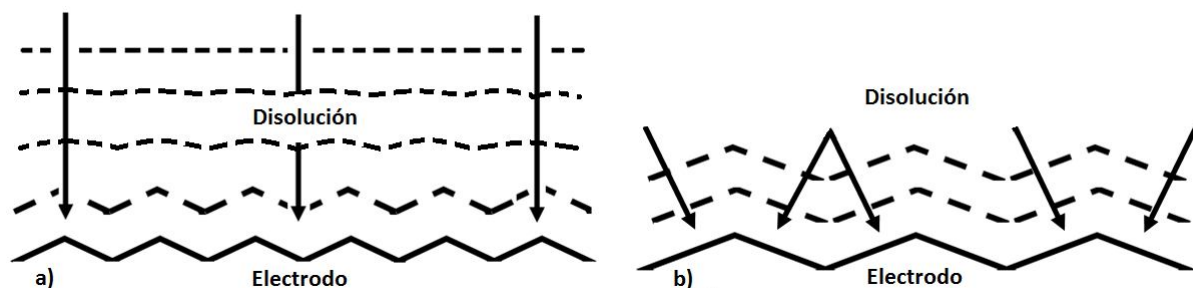


Fig. 17. Campo de difusión cuando los pulsos de potencial son a) de tiempos largos y b) tiempos cortos. Se representa un electrodo ideal en donde las rugosidades dependen de surcos triangulares. Las líneas entre cortadas representan la concentración de una especie en la capa de difusión y las flechas los gradientes de concentración que impulsan el flujo hacia la superficie del electrodo

Para el cálculo del área con esta técnica se utiliza CA de doble pulso y se aplica la ecuación de Cottrell (26). Los datos obtenidos de corriente se representan en función del  $t^{-1/2}$  para obtener una recta que parte desde el origen y de cuya pendiente (m) se puede despejar el área microscópica de los electrodos analizados como se muestra en la ecuación (31).

$$A = \frac{m \pi^{1/2}}{n F D_O^{1/2} C_O^*} \quad (31)$$

### 3.5.3. Electrodo de disco rotatorio (RDE)

Para esta técnica se emplea la ecuación de Levich (27), se fija una determinada velocidad de barrido y un rango de potencial mientras se incrementan la velocidad angular del electrodo. Se representa la corriente límite en función de  $\omega^{1/2}$  y se obtiene una recta de cuya pendiente se puede despejar el área del electrodo la cual está definida por la ecuación (32).

$$A = \frac{m}{0.62 n F D_R^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C_R^*} \quad (32)$$

En el caso del análisis de la corriente limitante catódica se utiliza el mismo procedimiento pero despejando el área de la ecuación (24).

## CAPÍTULO IV

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 4.1. Equipos y materiales

En la limpieza y recuperación de los electrodos se empleó: Tritón X-100, agua desionizada de 18.2 MΩ cm, etanol, sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA), granallas de hidróxido de sodio (NaOH Sigma-Aldrich ACS 97%), clorobenceno, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Sigma-Aldrich ACS 95-98%) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sigma 30% w/w).

El estudio de las ventanas requirió el uso de: cloruro de potasio (KCl Sigma ACS 99.9%), nitrato de potasio (KNO<sub>3</sub> Merck Suprapur) y nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub> INFRA ultra puro 99.999%).

Para calcular el área electroactiva de los electrodos se trabajó con: cloruro de potasio (KCl Sigma ACS 99.9%), hexacianoferrato (II) de potasio tetrahidratado ([K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O] Sigma-Aldrich 99%) y hexacianoferrato (III) de potasio ([K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>] Sigma ACS 99.6%).

Los reactivos empleados en el estudio de la degradación de un contaminante en agua fueron: fenol (Sigma-Aldrich 99%), cloruro de sodio (NaCl Sigma-Aldrich ACS), granallas de hidróxido de sodio (NaOH Sigma-Aldrich ACS 97%) y bisulfito de sodio (NaHSO<sub>3</sub> JT Baker ACS).

El agua desionizada se obtuvo a partir de un equipo Millipore Direct-Q UV3 y para la limpieza se utilizó un baño sonicador VWR Scientific Products Modelo 50HT.

Los parámetros electroquímicos se midieron a partir de un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30, mientras que los espectros de XPS se determinaron en un equipo marca JEOL JPS-9200. En el caso de la técnica de disco rotatorio, se usó un motor acoplado marca EG&G Princeton Applied Research modelo 636.

Los espectros de EDS e imágenes de la superficie de los electrodos se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido SEM JEOL JSM-6510LU.

Para la determinación del grado de degradación de fenol por espectroscopía UV/VIS se emplearon cubetas de cuarzo de 1 cm y los espectros de absorbancia y transmitancia UV/VIS se midieron en un espectrofotómetro Genesis 10S UV-VIS Thermo Scientific.

En experimentos de degradación de fenol, que se realizaron en un régimen de corriente constante, se utilizó un galvanostato EG&G Princeton Applied Research modelo 173 acoplado a un culombímetro Scribner Associates, INC modelo 279A que mide la cantidad de carga que pasa al cátodo. Para estos ensayos se empleó una celda electroquímica de dos compartimentos en donde,

el ánodo y el cátodo están separados por un vidrio poroso. El potencial en cada compartimento así como entre los electrodos se siguió a través de un voltímetro marca STERN acoplado en paralelo. Se midió además el pH de las disoluciones utilizadas en la descontaminación con un potenciómetro Thermo-Orion modelo 420.

## 4.2. Limpieza y recuperación de los electrodos de ITO

### 4.2.1. Limpieza de electrodos de ITO

El procedimiento de limpieza se basa en el descrito por Donley *et al.*<sup>31</sup> hasta el tercer paso, mientras que el último paso fue desarrollado en el laboratorio<sup>70</sup>. Este procedimiento es aplicado tanto para los electrodos nuevos como para los recuperados con clorobenceno y consiste en:

1. **Tritón X-100:** con una disolución de Tritón X-100 en agua desionizada relación 1:100 se empapó un algodón con el cual se frotaron suavemente los electrodos. Posteriormente se introdujeron en viales herméticos que contenían la misma disolución y se colocaron en un sonicador por 10 min. Finalmente, se lavaron con abundante agua.
2. **Agua desionizada:** se introdujeron los electrodos en viales con agua desionizada y se procedió a sonicar por 10 min.
3. **Etanol:** se repite el procedimiento del punto anterior utilizando etanol en el llenado de los viales. Se lavaron los electrodos con agua desionizada.
4. **Sal disódica del ácido etilendiaminotetracético (EDTA):** con una disolución en agua desionizada de EDTA 1 mM de pH básico  $\sim 12$  (granalla de NaOH) se llenaron nuevamente los viales y se sonicó por 10 min. Se lavaron los electrodos con agua desionizada y se dejaron secar al ambiente.

### 4.2.2. Recuperación de electrodos de ITO

Se llevó a cabo la recuperación de electrodos de ITO que fueron empleados como ánodos en celdas solares y que estaban recubiertos por un depósito de poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT de espesor entre 10-100 nm. Se llevaron a cabo dos procedimientos de recuperación:

- a) **Remoción del polímero conductor con clorobenceno (CB):** el PEDOT es soluble en CB, razón por la cual se lo empleó para remover la película de polímero del ITO. Se dejó

el electrodo de ITO recubierto con PEDOT en CB durante toda la noche y al día siguiente se quitó cualquier rastro que pudo quedar del polímero con un algodón empapado en CB. Luego se procedió a realizar el procedimiento de limpieza anteriormente detallado.

- b) **Remoción con disolución piraña (PS):** la PS que se utilizó fue una mezcla de ácido sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno en relación 4:1. Los electrodos ITO-PEDOT se sumergieron en la disolución por 1 min y después se lavaron con abundante agua desionizada. Los electrodos se dejaron secar a temperatura ambiente bajo condiciones normales de humedad<sup>31</sup>.

#### 4.3. Análisis de la ventana de electroactividad de los electrodos de ITO

La evaluación de la ventana de electroactividad (EAW) se llevó a cabo en un sistema electroquímico de tres electrodos empleando un volumen de 27 mL que contenía el electrolito (Fig.19). Para nuestro caso se utilizaron dos medios de estudio KCl y KNO<sub>3</sub>, ambos en concentración 0.1 M. Los tres electrodos se detallan a continuación:

- **El electrodo de trabajo (WE):** el WE empleado fue el ITO que se desea analizar, con un área geométrica de 0.6 cm<sup>2</sup>. Los electrodos de ITO tienen una dimensión de 2.5 cm x 1 cm, por lo que, para dejar expuesta solamente la zona del área de trabajo se cubre la superficie con cinta adhesiva (Fig. 18). El contacto eléctrico se realizó por encima de ésta con un caimán plano.

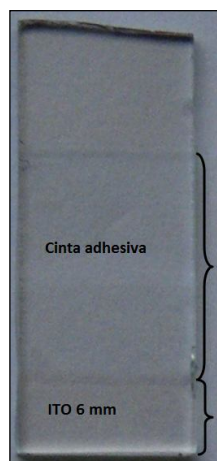


Fig. 18. ITO con cinta adhesiva para la determinación de las EAW

- **Contraelectrodo (CE):** una placa de Pt con un área de  $1.8 \text{ cm}^2$  (área sumergida) actuó como CE, el cual se colocó a 1.6 cm de distancia del ITO.
- **Electrodo de referencia (RE):** como RE se usó un electrodo de calomel saturado (SCE) con un potencial de 0.241 V en relación al electrodo normal de hidrógeno (NHE) a  $25^\circ\text{C}$ .

Los experimentos se llevaron a cabo a  $25^\circ\text{C}$ , manteniendo la temperatura constante mediante el flujo constante de agua por la chaqueta externa de la celda (Fig. 19). Previo a cada una de las mediciones se burbujeó nitrógeno gaseoso durante 5 minutos para eliminar el oxígeno disuelto en la solución y se mantuvo el flujo de este gas sobre la celda durante todo el tiempo que duró el experimento.

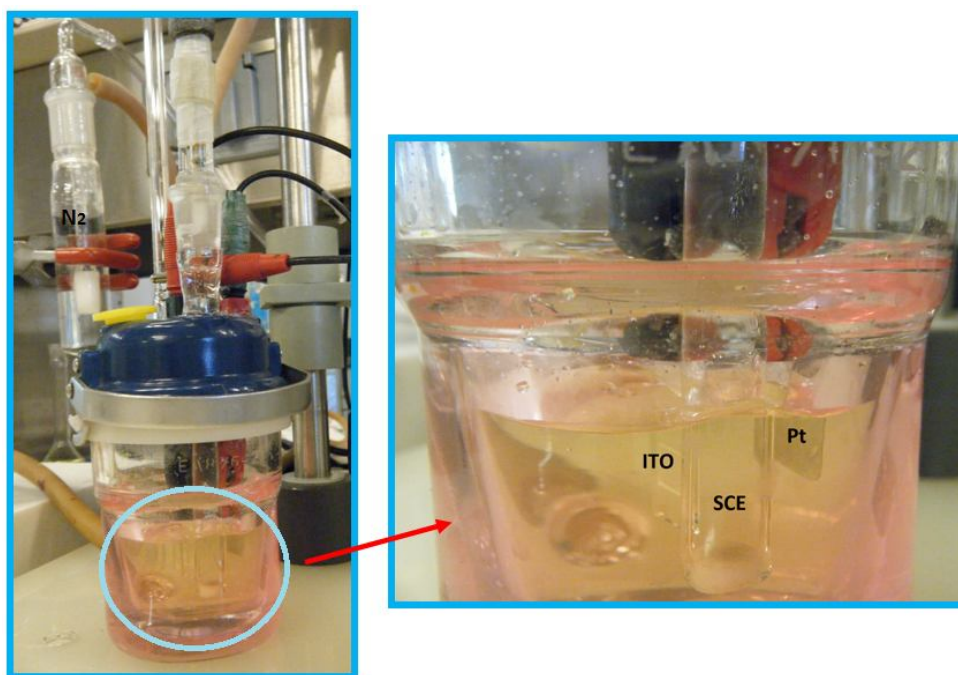


Fig. 19. Celda utilizada para determinar las EAW así como el área microscópica. Se muestra además los tres electrodos utilizados en este diseño

Para cada electrodo se identificaron las EAW utilizando voltamperometría cíclica (CV) a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  en disoluciones saturadas con nitrógeno. Una vez identificadas las ventanas se realizaron 20 ciclos en el mismo rango de potencial para estudiar los cambios en el comportamiento electroquímico y estructura del material provocado por la imposición del potencial eléctrico.

#### 4.4. Medición de los espectros UV/VIS de los electrodos de ITO

Para determinar los espectros UV/VIS, los electrodos se introdujeron en una celda de plástico adaptada como soporte, utilizando como referencia (blanco) el aire. En la Fig. 20 se observa el diseño y la fotografía de la celda utilizada para este propósito. A la celda se le realizó un corte lateral por donde ingresa el electrodo de ITO, mientras que en la cara opuesta se colocó una base de silicón que servirá como soporte para evitar que éste se caiga. Las caras frontales, por donde va a atravesar la luz son retiradas por completo para evitar cualquier interferencia del plástico.

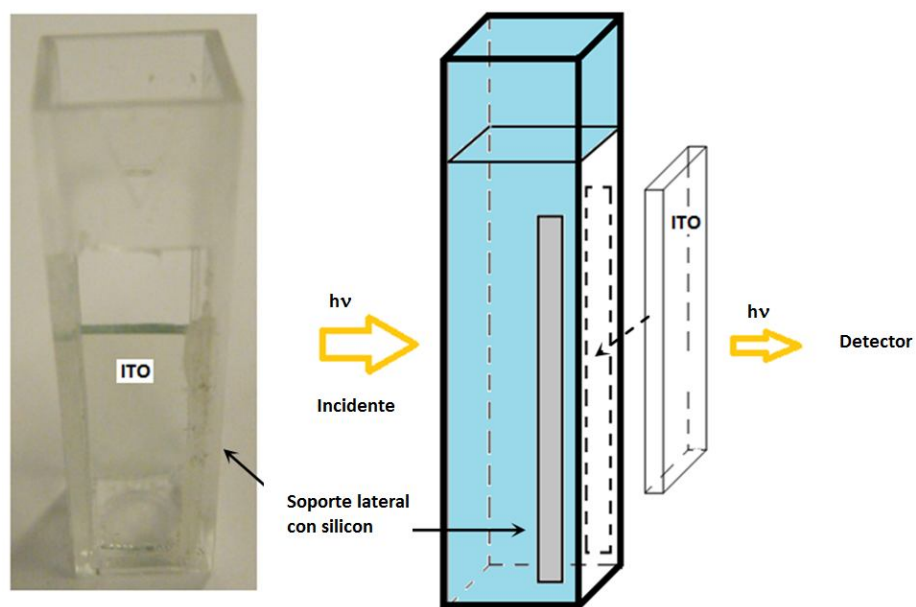
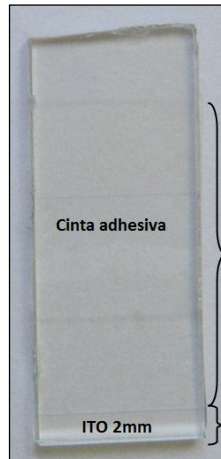


Fig. 20. Fotografía y diseño de la celda utilizada para determinar los espectros UV/VIS

#### 4.5. Cálculo del área electroactiva o microscópica de los electrodos de ITO

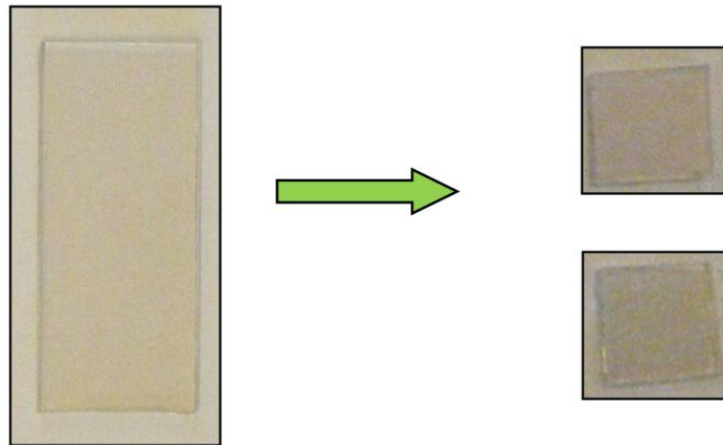
El cálculo del área electroactiva empleando las técnicas de CV y CA se llevó a cabo en una celda de tres electrodos de 25 mL. En CV se usó una disolución de hexacianoferrato (III) de potasio (FICN) con hexacianoferrato (II) de potasio (FOCN) 4 mM en presencia de KCl 1 M, mientras que en CA se utilizó solamente el FICN 4 mM en el medio de KCl 1 M. Se disminuyó levemente el volumen utilizado en relación al descrito para el cálculo del área electroactiva porque el área sumergida del ITO es menor. El WE es el electrodo de ITO con un área de  $0.2 \text{ cm}^2$ , que se consigue aislando la superficie con cinta adhesiva (Fig. 21), como RE un SCE y el CE que es una placa de Pt de  $1.8 \text{ cm}^2$  ubicado a 1.6 cm del electrodo de trabajo. La celda es la misma utilizada para el estudio de las EAW y se muestra en la Fig. 19. Además, en CV es importante realizar una compensación de caída óhmica, compensación que se hizo directamente en el equipo antes de llevar a cabo los experimentos correspondientes y que estuvo entre 30-40  $\Omega$ .



**Fig. 21. Electrodo con cinta adhesiva para la medición del área microscópica o electroactiva**

Para la determinación del área mediante un RDE los electrodos de ITO que son placas rectangulares de 2.5 cm x 1 cm deben someterse a un procedimiento previo que se detalla a continuación:

- 1.** Cortar pequeños cuadrados de aproximadamente 0.5 cm x 0.5 cm, para lo cual se utiliza un cortador de vidrio.



**Fig. 22. Corte de electrodos de ITO soportado en vidrio para la fabricación de RDE**

- 2.** Recubrir tanto la parte aislante (vidrio) como una pequeña porción de la superficie del electrodo con una mezcla epóxica conductora de Ag.



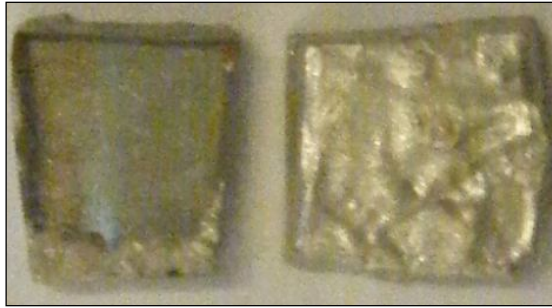


Fig. 23. Electrodo de ITO recubiertos con una mezcla epóxica de plata

3. Acoplar los pequeños cuadrados a la cabeza del disco rotatorio, de manera que la superficie cubierta con la Ag quede en contacto con la superficie conductora del RDE y quede expuesta hacia arriba la superficie del electrodo que será cubierta con un sello circular de caucho que nos asegure un cierre lo más hermético posible.



Superficie conductora del RDE

Tapa con rosca

Cara conductora de ITO

Sello circular de caucho

Fig. 24. Procedimiento para acoplar los electrodos de ITO a la cabeza de un RDE

4. Atornillar la cabeza del RDE y ensamblarlo a la varilla del equipo.

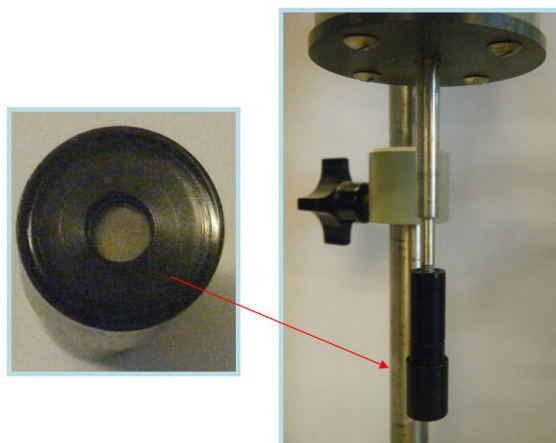


Fig. 25. RDE ensamblado a la varilla conductora

El electrodo ensamblado se monta en la celda que contiene 15 mL de una disolución de FICN-FOCN 4 mM respectivamente y KCl 1 M. El WE es el electrodo de ITO a estudiar con un área circular expuesta de  $0.13 \text{ cm}^2$ , un SCE como RE y un alambre de Pt como CE. En todos los experimentos se mantuvo constante la velocidad de barrido en  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Antes de cada determinación se burbujeó  $\text{N}_2$  durante 10 minutos y se mantuvo el flujo de este gas durante toda la medición por encima de la solución, además, todos los experimentos se realizaron a una temperatura constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  mediante el flujo de agua por la chaqueta externa de la celda que se muestra en la Fig. 26.

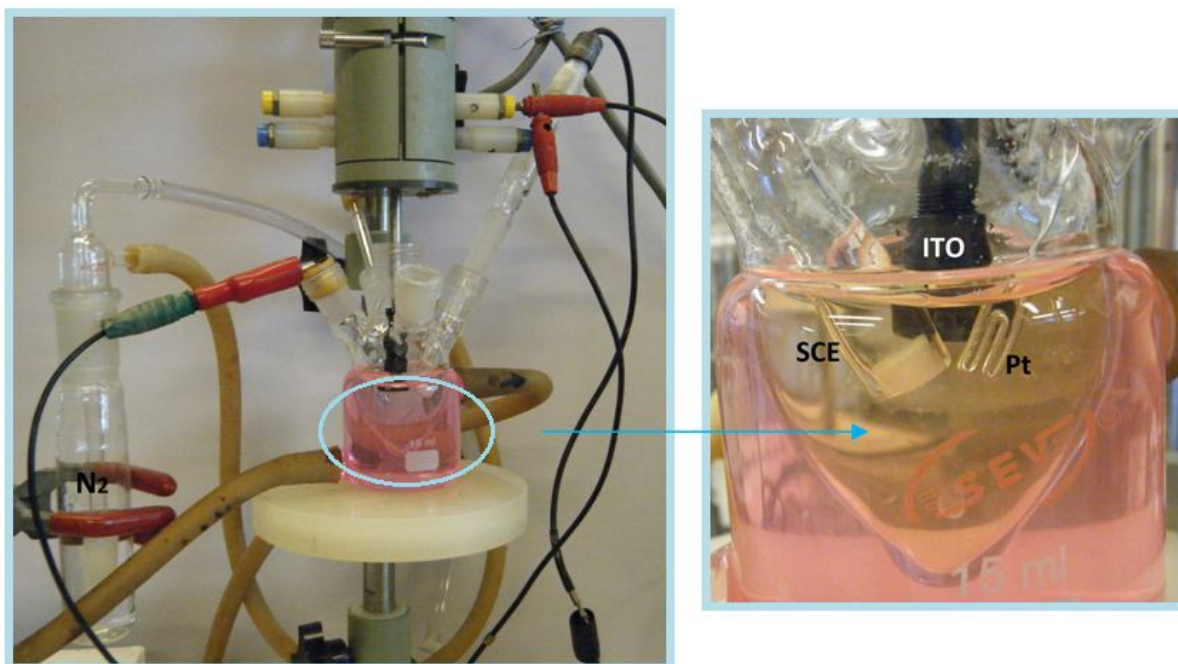


Fig. 26. Celda usada para los experimentos de RDE, en donde se muestra los tres electrodos utilizados

#### 4.6. Medición de los espectros de XPS

Para los experimentos de XPS se procedió a cortar las muestras tratando en lo posible que fueran cuadrados de  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ , a continuación, se lavaron con etanol y agua desionizada y se dejaron secar en la estufa. Todos los experimentos de XPS utilizaron rayos X emitidos por una fuente monocromática de  $\text{Al K}_\alpha$  de  $1486.7 \text{ eV}$  con una corrección de carga debida al pico del carbono de  $284 \text{ eV}$  y un área analizada de  $2 \text{ mm}^2$ . Los espectros fueron analizados mediante deconvolución de los picos mediante el programa AAnalyzer.

#### 4.7. Degradación electroquímica de fenol utilizando un ánodo de ITO

La degradación de fenol fue estudiada en una celda dos compartimentos diseñada en el laboratorio. Los compartimentos se encuentran separados por un vidrio poroso. En el lado del ánodo se colocó un caimán que se mantuvo fijo para permitir por un lado sujetar al electrodo de ITO y por otro mantener al electrodo a la misma altura durante todas las mediciones. Esto permitió trabajar siempre con una área de ITO sumergida de  $1.2 \text{ cm}^2$ , mientras que el cátodo tiene como electrodo una varilla de grafito con un área de  $1.3 \text{ cm}^2$ . Además, junto a cada electrodo se colocó un electrodo de referencia de Ag/AgCl, que tiene un potencial de  $0.222\text{V/NHE}$  (Fig. 27). Adicionalmente, en cada compartimento se introdujo una barra magnética, la cual gira constantemente con la ayuda de un agitador, para asegurarnos la llegada constante del fenol a la superficie del electrodo. Estas barras se mantienen en la parte central de la celda junto al separador de vidrio.

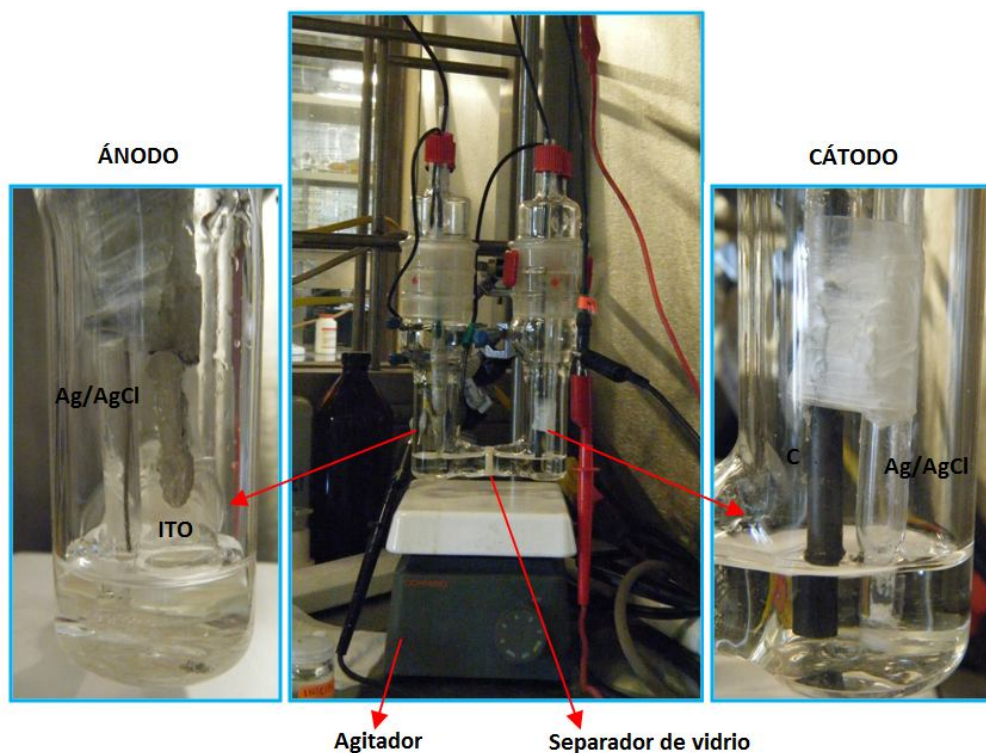


Fig. 27. Configuración de la celda de degradación utilizada

## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

#### 5.1. Área electroactiva

Bajo las condiciones utilizadas los coeficientes de difusión tienen valores definidos<sup>65</sup>, el del FICN, agente oxidante, es de  $D_O = 7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y del FOCN, agente reductor, es de  $D_R = 6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

##### 5.1.1. Área electroactiva obtenida por voltamperometría cíclica (CV)

La determinación del área electroactiva utilizando CV se llevó a cabo tanto para electrodos nuevos como recuperados a partir de la ecuación de Randles-Sevcik (20), con un área geométrica del electrodo de ITO empleado de  $0.2 \text{ cm}^2$ . A partir de las gráficas se extrajeron los valores de: a), b) potencial de pico anódico y catódico respectivamente ( $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ); c)  $E_{pa} - E_{pc}$  ( $\Delta E$ ), d) potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ); e), f) potencial medio anódico y catódico respectivamente ( $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$ ); g)  $E_{pa} - E_{pa/2}$  ( $\Delta E_{pa}$ ) y h)  $|E_{pc} - E_{pc/2}|$  ( $\Delta E_{pc}$ ). Todos estos valores obtenidos para los tres electrodos se enlistan en la Tabla 4 al final de esta sección Pág. 60.

##### 5.1.1.1. Electrodo de ITO nuevo (ITO N)

En la Fig. 28-a se presenta la respuesta de la corriente ( $i$ ) con respecto al potencial aplicado ( $E$ ) a diferentes velocidades de barrido. Los valores de corriente máxima, anódica y catódica para cada medida fueron representados en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Fig. 28-b) y se ajustaron a dos rectas descritas de acuerdo a la ecuación (20), de cuya pendiente se puede despejar el área electroactiva (30). Se obtuvo así, un valor promedio de  $0.448 \text{ cm}^2$  que se corresponde con un coeficiente de rugosidad de 2.2; los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO nuevo por medio de CV

	Área anódica ( $\text{cm}^2$ )	Área catódica ( $\text{cm}^2$ )	Promedio ( $\text{cm}^2$ )
	0.453	0.442	0.448
$\rho$	2.3	2.2	2.2

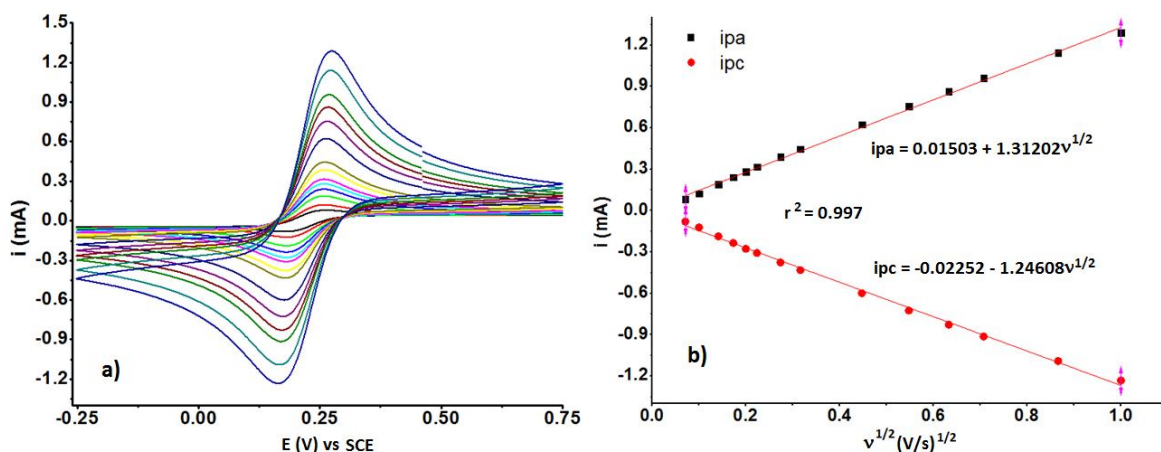


Fig. 28. a) CV ITO nuevo a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y b) regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ ) en función de  $v^{1/2}$

### 5.1.1.2. Electrodo de ITO recuperado con clorobenceno (ITO CB)

La Fig. 29-a como en el caso anterior contiene la respuesta de la  $i$  en función de  $E$  a distintas velocidades de barrido. Mientras que en la Fig. 29-b se representaron las corrientes de pico anódico y catódico con respecto a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y sus respectivos ajustes a dos rectas a partir de las cuales se calculó el área electroactiva promedio de  $0.343 \text{ cm}^2$ , lo que refleja un coeficiente de rugosidad de 1.7. Todos los valores obtenidos para este caso se enlistan en la Tabla 2.

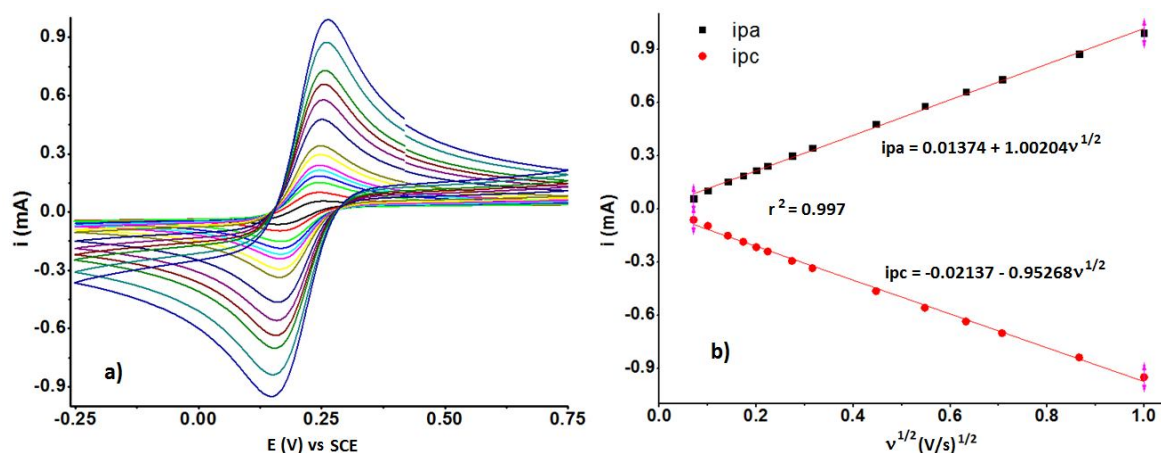


Fig. 29. CV ITO CB a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ ) en función de  $v^{1/2}$

Tabla 2 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO CB por medio de CV

	Área anódica (cm <sup>2</sup> )	Área catódica (cm <sup>2</sup> )	Promedio (cm <sup>2</sup> )
	0.365	0.321	0.343
$\rho$	1.8	1.6	1.7

### 5.1.1.3. Electrodo de ITO recuperado con disolución piraña (ITO PS)

Para el análisis de este último electrodo se efectuó el mismo procedimiento, primero se obtuvo la relación de la  $i$  con respecto al  $E$  (Fig.30-a), luego se extrajo los valores de corriente máxima anódica y catódica los cuales se representaron en función de la raíz de la velocidad de barrido (Fig. 30-b) y finalmente se calculó un área electroactiva promedio de 0.516 cm<sup>2</sup> a partir de las pendientes de las rectas. El coeficiente de rugosidad para el electrodo de ITO PS fue de 2.6. Los resultados se presentan en la Tabla 3.

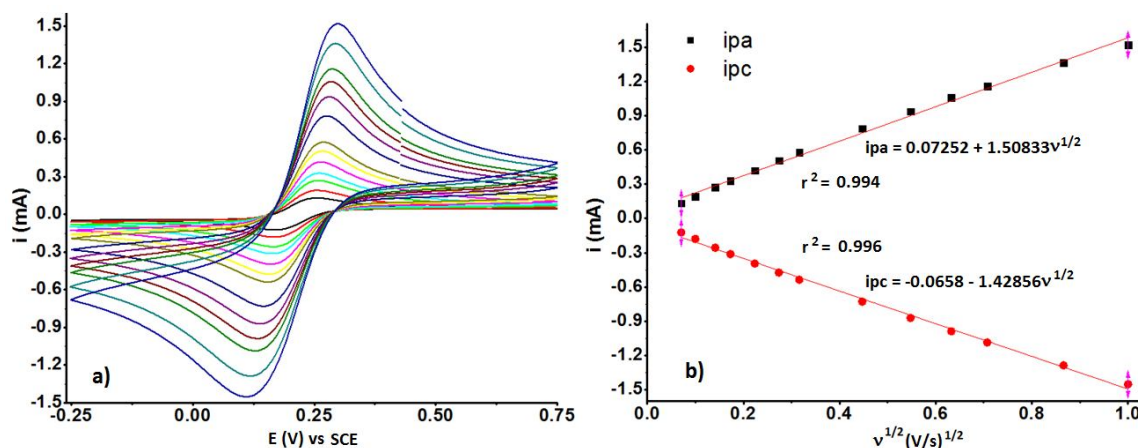


Fig. 30. CV con ITO PS a varias velocidades de barrido ( $v$ ) y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes de pico anódico ( $i_{pa}$ ) y corrientes de pico catódico ( $i_{pc}$ ) en función de  $v^{1/2}$

Tabla 3 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO PS por medio de CV

	Área anódica (cm <sup>2</sup> )	Área catódica (cm <sup>2</sup> )	Promedio (cm <sup>2</sup> )
	0.550	0.481	0.516
$\rho$	2.8	2.4	2.6

Cabe mencionar que el electrodo de ITO CB ya fue sometido a un proceso electroquímico cuando se lo utilizó para depositar la película de polímero (PEDOT), por lo que resulta razonable pensar en una alteración de la estructura superficial del electrodo que se ve reflejada en una disminución del área electroactiva en relación al electrodo de ITO nuevo. Sin embargo, cuando analizamos los resultados del ITO PS, que también tuvo un tratamiento electroquímico previo, vemos que hay un aumento en el valor de  $\rho$  en relación al electrodo de ITO nuevo. Este incremento en el área electroactiva se debe a que el ITO PS sufre modificaciones en su estructura química, lo cual cambia las propiedades electroquímicas superficiales del electrodo. Las evidencias de esta modificación se presentan en los resultados obtenidos por XPS Sec. 5.7.1.2 Pág. 103.

**Tabla 4 Datos obtenidos a partir de los voltamperogramas para los tres electrodos, potenciales referidos al SCE**

	<b>ITO nuevo</b>	<b>ITO CB</b>	<b>ITO PS</b>
<b><math>E_{pa}</math></b>	0.26	0.25	0.27
<b><math>E_{pc}</math></b>	0.18	0.16	0.15
<b><math>\Delta E</math></b>	0.08	0.09	0.12
<b><math>E_{1/2}</math></b>	0.22	0.21	0.21
<b><math>E_{pa/2}</math></b>	0.21	0.19	0.20
<b><math>E_{pc/2}</math></b>	0.23	0.22	0.23
<b><math>\Delta E_{pa}</math></b>	0.05	0.06	0.07
<b><math>\Delta E_{pc}</math></b>	0.05	0.06	0.08

En función de los datos detallados en la Tabla 4 se aprecia que hay un desplazamiento de los potenciales de pico para los electrodos recuperados en relación al ITO nuevo que provoca un aumento en la separación de pico y una ligera disminución del  $E_{1/2}$ .

Se sabe que si el  $\Delta E_p \approx 0.06$  V a 25°C la reacción es reversible o tiene un comportamiento ideal que se describe en función de la ecuación de Nernst. De acuerdo a esto podemos ver que la reacción de óxido reducción entre el FICN/FOCN se acerca más a la idealidad en el ITO CB, seguido del ITO nuevo y finalmente el ITO PS que tiene un valor de  $\Delta E_p$  mayor.

### 5.1.2. Área electroactiva obtenida por cronoamperometría de doble pulso (CA)

Para determinar el área electroactiva con esta técnica se debe fijar un potencial inicial en el que nos aseguramos que todo el electrolito se encuentre en su forma oxidante, es decir como FICN y un potencial final capaz de reducir todo el oxidante que está sobre la superficie del electrodo. Lo que se esperaba es que después de cierto valor de potencial la señal llegue a estabilizarse, sin embargo, a medida que se alejan el potencial inicial del final la pendiente que resulta al graficar la corriente medida en función de  $t^{-1/2}$  aumenta y por lo tanto también crece el área electroactiva que quiere determinarse. Por esta razón, hicimos un programa de pulsos de potencial que parten de 0.5 V/SCE hasta: -0.1, -0.125, -0.15, -0.175, -0.2, -0.225 y -0.250 V/SCE; regresando finalmente al potencial inicial (0.5 V/SCE). Todos los pulsos de potencial se aplicaron por 1 ms para asegurarnos que la capa de difusión sea lo más pequeña y conseguir la respuesta debida a las micro-imperfecciones del electrodo, que son las que determinarán el área electroactiva.

A continuación se representó la corriente en función del  $t^{-1/2}$  y se obtuvieron rectas que se ajustan a la ecuación de Cottrell (26) de cuya pendiente se puede despejar el área electroactiva (31). En la Fig. 31 se muestra la respuesta cronoamperométrica para los tres electrodos utilizados luego de aplicar los pulsos de potencial anteriormente descritos y en la Fig. 32 las rectas a partir de las cuales se calculó el área electroactiva, para lo cual se utilizó el valor absoluto de la corriente medida.

Cada una de las pendientes de las rectas encontradas nos permite calcular un área electroactiva, ya que el valor no se llega a estabilizar pero tampoco se aleja significativamente promediamos todos los valores de las áreas obtenidas con cada uno de los pulsos aplicados. Los resultados se muestran en la Tabla 5 junto con los respectivos valores de  $\rho$ .

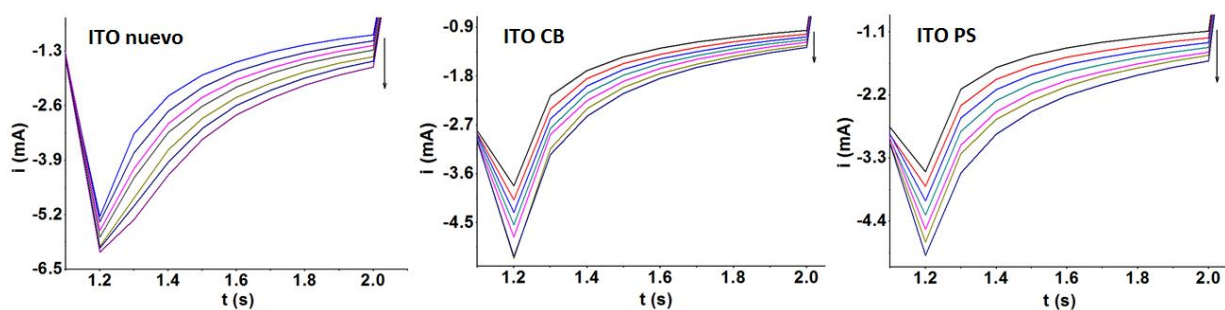


Fig. 31. CA de doble pulso en medio de FICN 4 mM y KCl 1M bajo el programa de pulsos detallado. Para los tres electrodos empleados se muestra el pulso utilizado en el cálculo del área electroactiva



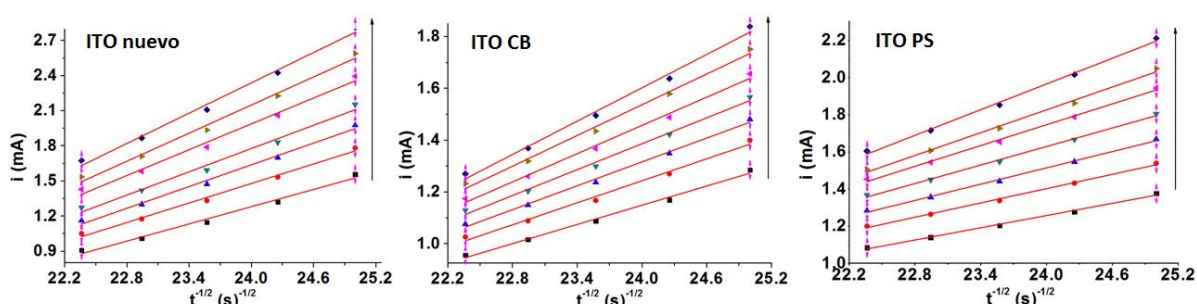


Fig. 32. Rectas obtenidas a partir de los datos de CA de doble pulso, que resultan de graficar la corriente ( $i$ ) en función del  $t^{-1/2}$ . Cada gráfica muestra la respuesta obtenida para cada uno de los electrodos

Tabla 5 Resultados del área electroactiva encontrada mediante CA de doble pulso para los tres electrodos estudiados

Electrodo	Área electroactiva ( $\text{cm}^2$ )	$\rho$
ITO nuevo	0.56	2.8
ITO CB	0.28	1.4
ITO PS	0.30	1.5

Los resultados obtenidos concuerdan con el comportamiento obtenido por CV en cuanto se refiere al ITO nuevo y al ITO CB, sin embargo, el valor del área electroactiva disminuye significativamente para el caso del ITO PS. Como se verá más adelante (Sec.5.7.1.2 Pág.103) el ITO recuperado con PS cambia su estructura luego del tratamiento de recuperación, por lo que el comportamiento de este electrodo es diferente al ITO nuevo del cual se deriva. Se puede decir que el ITO nuevo es el que tiene una mayor capacidad de reducción al aplicar un determinado pulso de potencial.

### 5.1.3. Área electroactiva obtenida por electrodo de disco rotatorio (RDE)

A diferencia de los otros dos procedimientos el área geométrica de los electrodos de ITO fue de  $0.13 \text{ cm}^2$ . Se pudo constatar que la técnica fue muy reproducible y los resultados no cambian al variar la velocidad de barrido. A continuación se muestran las gráficas de cada uno de los electrodos con la técnica de RDE así como el tratamiento de los datos con la ecuación de Levich (27 y 28). Adicionalmente, a partir de las curvas se determinaron los valores de  $E_{1/2}$  y el potencial de intersección ( $E_{\text{int}}$ ) para cada uno de los electrodos utilizados.

### 5.1.3.1. Electrodo de ITO nuevo

En la Fig. 33-a podemos ver la respuesta de la corriente ( $i$ ) con respecto al potencial aplicado ( $E$ ) a diferentes velocidades angulares. Los valores de corriente límite, anódica y catódica para cada curva fueron representados en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular (Fig. 33-b) y se ajustaron a dos rectas descritas de acuerdo a las ecuaciones (27 y 28), de cuya pendiente se puede despejar el área electroactiva (ecuación 32). Se obtuvo así, un valor promedio de  $0.082 \text{ cm}^2$  que se corresponde con un coeficiente de rugosidad de 0.65; los resultados se resumen en la Tabla 6.

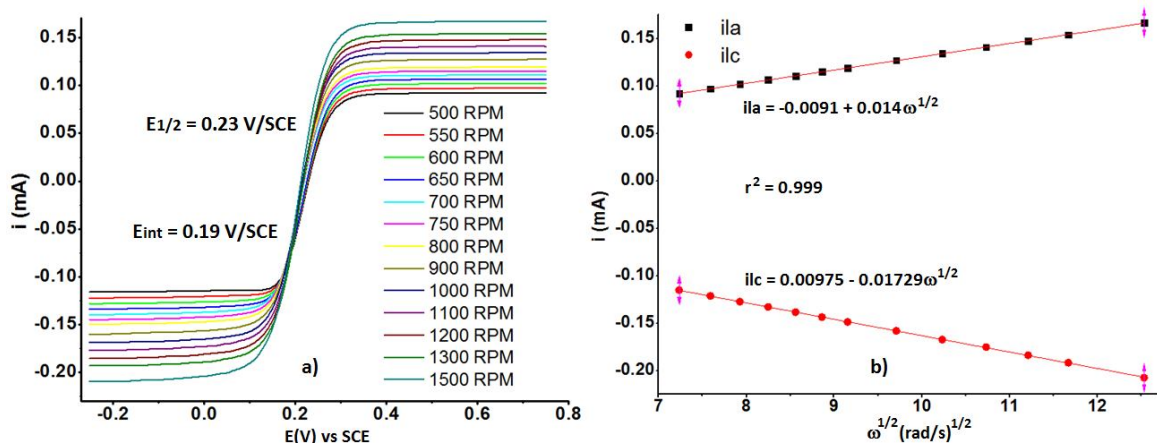


Fig. 33. RDE para ITO nuevo y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$

Tabla 6 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO nuevo mediante RDE

	Área anódica ( $\text{cm}^2$ )	Área catódica ( $\text{cm}^2$ )	Promedio ( $\text{cm}^2$ )
	0.078	0.086	0.082
$\rho$	0.6	0.7	0.65

### 5.1.3.2. Electrodo de ITO recuperado con CB

Como en el caso anterior se obtuvo la respuesta de la corriente ( $i$ ) con respecto al potencial aplicado ( $E$ ) a diferentes velocidades angulares (Fig. 34-a). Tanto la corriente límite anódica como la catódica fueron representadas en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular (Fig. 34-b). De la pendiente de las rectas obtenidas se calculó un área electroactiva promedio

igual a  $0.089 \text{ cm}^2$  que se correlaciona con un  $\rho$  de 0.75. Los valores obtenidos se enlistan en la Tabla 7.

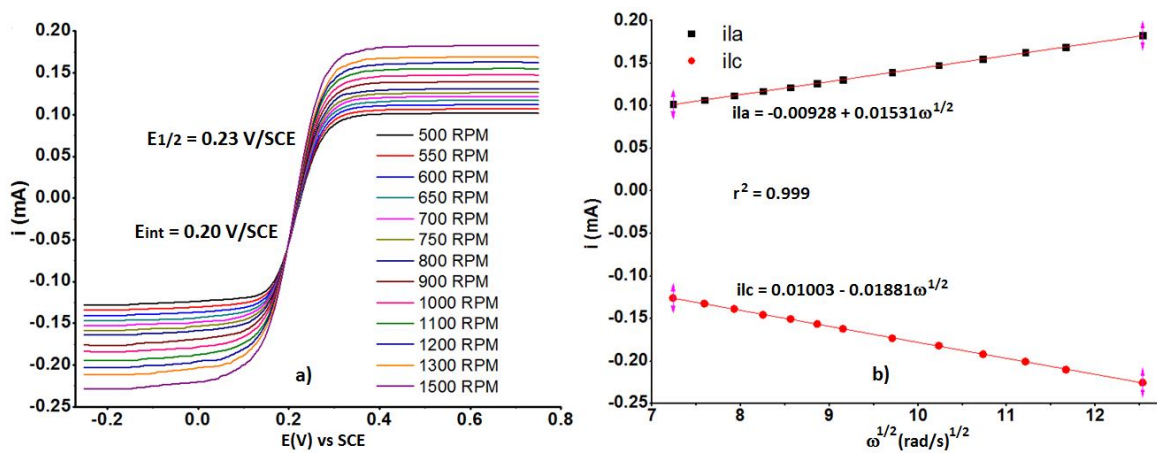


Fig. 34. RDE para ITO CB y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$

Tabla 7 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de CB mediante RDE

	Área anódica ( $\text{cm}^2$ )	Área catódica ( $\text{cm}^2$ )	Promedio ( $\text{cm}^2$ )
	0.085	0.094	0.089
$\rho$	0.7	0.7	0.68

### 5.1.3.3. Electrodo de ITO recuperados con PS

Para este caso se representó la corriente ( $i$ ) medida a diferentes velocidades angulares con respecto al potencial aplicado ( $E$ ) (Fig. 35-a). A partir de los datos de esta gráfica se obtuvo dos rectas que resultan de la representación de las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular (Fig. 35-b). Despejando la pendiente de dichas rectas se pudo calcular el área electroactiva como lo indica la ecuación (32) y se llegó a un valor promedio de  $0.081 \text{ cm}^2$  que tiene como coeficiente de rugosidad un valor de 0.65. Todos los datos obtenidos para el ITO PS se muestran en la Tabla 8.

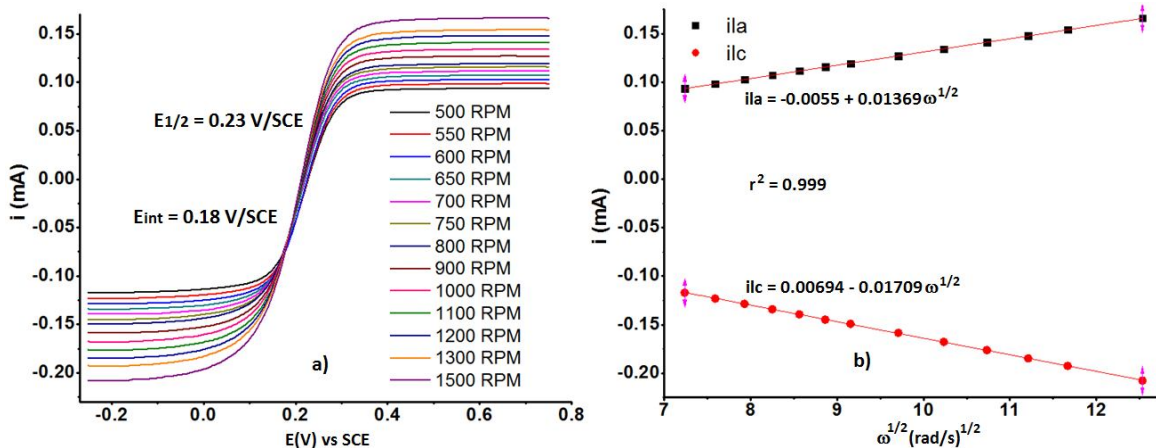


Fig. 35. RDE para ITO PS y la regresión lineal obtenida al graficar las corrientes límite en función de la raíz de la velocidad angular ( $\omega^{1/2}$ ) cuando se aplica una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$

Tabla 8 Resultados de área electroactiva obtenida para electrodo de ITO PS mediante RDE

	Área anódica ( $\text{cm}^2$ )	Área catódica ( $\text{cm}^2$ )	Promedio ( $\text{cm}^2$ )
	0.076	0.086	0.081
$\rho$	0.6	0.7	0.65

Según los datos obtenidos con esta técnica, podemos ver que no existe cambio en el valor de  $E_{1/2}$  y solo hay un ligero desplazamiento del  $E_{int}$ .

La ecuación de Levich (27 y 28) se calcula tomando en cuenta un RDE en donde el área electroactiva está al mismo nivel que el aislante y entra en contacto directo con la solución. Bajo esta condición nos aseguramos que cuando el electrodo gira, toda la solución alcanza el electrodo con la misma intensidad (Fig. 36-a). Sin embargo, los electrodos fabricados para este trabajo dejan un espacio entre el electrodo y la parte aislante lo cual provoca que la solución no llegue al electrodo de manera equitativa como en el caso anterior (Fig. 36-b). Al cambiar las condiciones teóricas, tendremos una desviación de los resultados con respecto a la ecuación de Levich y los resultados encontrados no reflejarán el valor real del área electroactiva.

El área electroactiva encontrada para los tres electrodos analizados, bajo las condiciones anteriormente descritas, prácticamente no varía. Esto se debe igualmente al diseño del electrodo, ya que aunque el electrodo tenga una mayor área electroactiva, la solución que alcanza la superficie del mismo no cambia en ninguno de los tres casos.

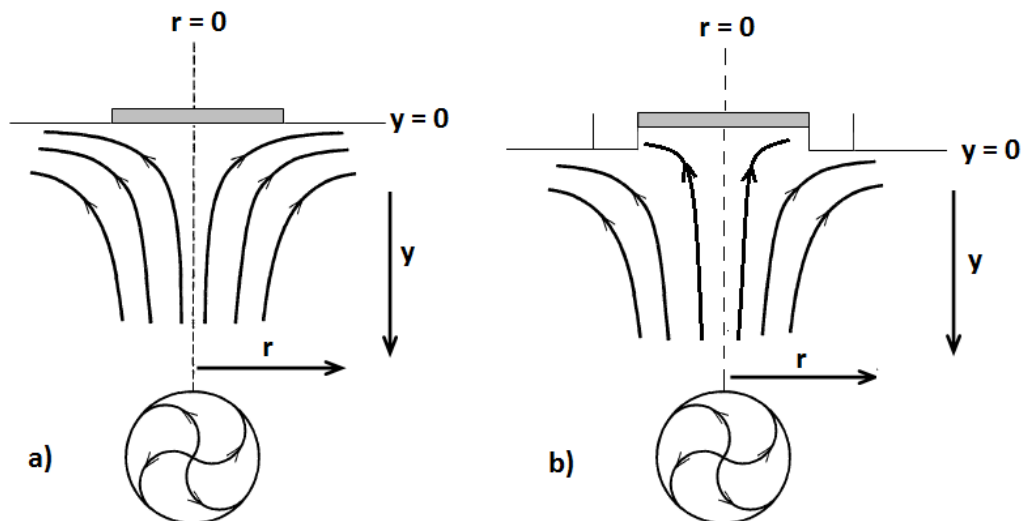


Fig. 36. Representación esquemática del flujo de la solución cuando gira el RDE a una determinada velocidad angular en: a) RDE en donde el disco está en contacto directo con la solución y en b) cuando el disco está a una determinada distancia de la solución.

## 5.2. Ventanas de electroactividad (EAW) en el medio de KCl 0.1 M

### 5.2.1. Electrodo de ITO nuevo

#### 5.2.1.1. EAW en sentido catódico

Para evaluar la ventana catódica se realizó 20 ciclos en un programa de barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta -1.75 V/SCE en KCl 0.1 M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  (Fig. 37). Se forma un pequeño pico de reducción (a) antes de la barrera, el cual va disminuyendo de forma paulatina hasta desaparecer después del tercer ciclo. La corriente de la barrera catódica decrece a medida que aumentamos el número de barridos. En sentido anódico aparece un pico (b) a un valor de potencial de -1.06 V/SCE que aumenta paulatinamente así como la corriente capacitiva. A partir del octavo ciclo hay una caída de la corriente en la barrera catódica, desaparición del pico anódico y disminución de la corriente capacitiva.

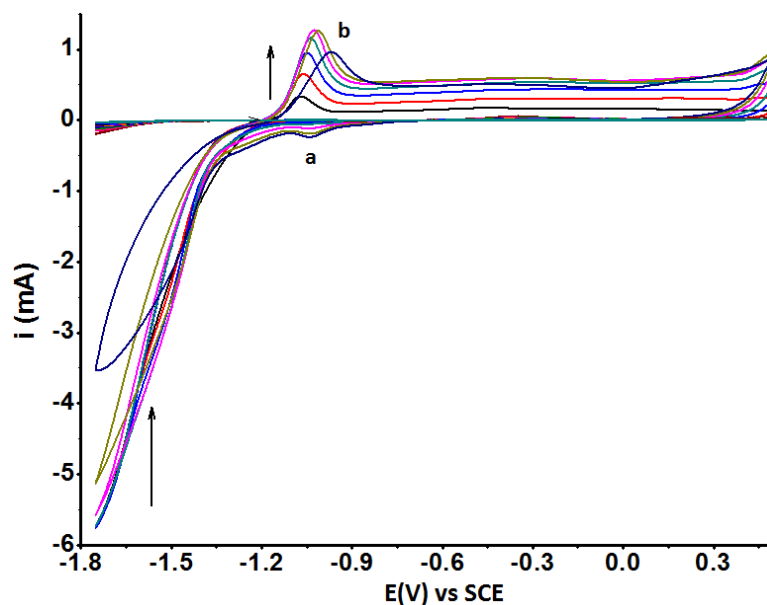


Fig. 37. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE en medio de KCl 0.1 M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$

Posteriormente se hizo el mismo estudio, pero barriendo desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE (0.25 V menos que el experimento anterior), se observa el pico de oxidación registrado anteriormente a -1.06 V/SCE pero este no aumenta, la corriente catódica en barrera no disminuye (Fig. 38) y el valor de la corriente capacitiva después del pico anódico se mantiene constante. Se puede concluir diciendo que cuando se llevó la reducción hasta un potencial de -1.75 V/SCE hay un daño en el material que se evidencia por la disminución drástica del valor de corriente a partir del octavo ciclo.

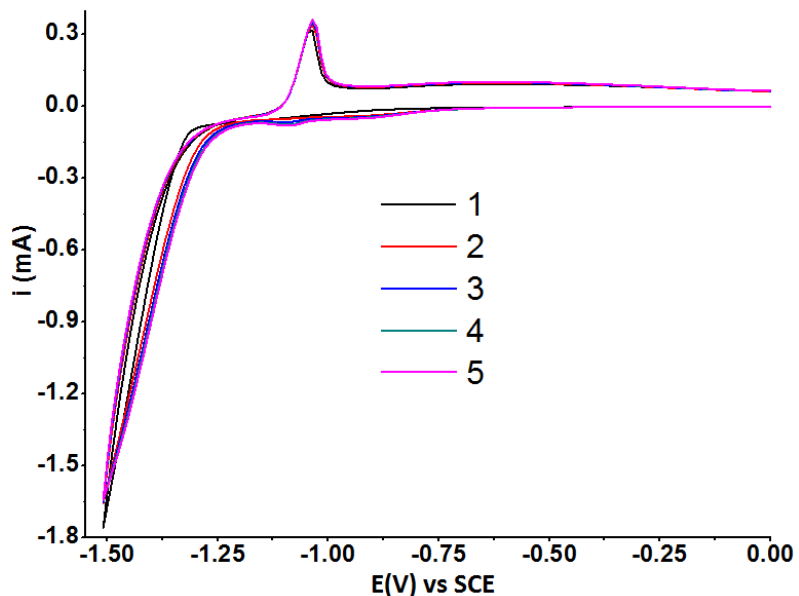
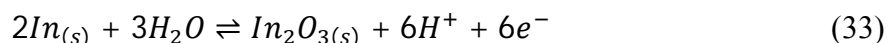


Fig. 38. CV en la que se realizaron 5 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE en medio de KCl 0.1M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$

Los resultados obtenidos cuando se alcanza un valor de barrera de -1.75 V/SCE concuerdan con el trabajo realizado por Senthilkumar *et al.*<sup>28</sup> en el que realizaron 30 barridos sucesivos en medio de un amortiguador de fosfatos (pH 2) en sentido catódico de 0.2 V/SCE a -1.0 V/SCE y reportan la disminución de la corriente catódica cuando aumenta el número de ciclos realizados, fenómeno que es asignado a una transformación de la composición química de la superficie del ITO.

S. Omanović y M. Metikoš-Hukivić<sup>29,71-74</sup> hicieron varios estudios en los que analizaron el crecimiento de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de In<sup>0</sup> utilizando CV en un medio amortiguador de boratos (pH 9 o 10) en ciclos que van desde 2 V/SCE a -2 V/SCE. Observaron un pico localizado a -1.1 V/SCE que se debe a la formación de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir del In<sup>0</sup> de acuerdo a la reacción (33). Mientras que la meseta que va desde 0.5 V/SCE hasta -0.9 V/SCE y que provoca un aumento de la corriente capacitiva, se debe a un proceso de engrosamiento o cambio de la morfología de la capa de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrogenerado<sup>75</sup>.



El indio electrogenerado en barrera está enmascarado con la reacción de evolución de hidrógeno<sup>76</sup> y su posterior oxidación (pico a -1.1V/SCE) es pobremente reversible, lo cual provoca el oscurecimiento de la superficie del electrodo (ver experimentos de XPS Sec. 5.7.2.2 Pág.107). Además, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix (Anexo A.1 Pág.138, Fig.99) a un pH entre 7 y 8 hay una predominancia de In<sup>0</sup> bajo el potencial de ventana aplicado en el experimento.

#### 5.2.1.2. EAW en sentido anódico

Ésta ventana se estudio en KCl 0.1 M partiendo de un potencial de 0.5 V/SCE hasta 2.0, 2.25, 2.5 y 2.75 V V/SCE (Fig. 39) a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. Se puede apreciar que para los dos primeros potenciales hay una disminución de la corriente anódica y un desplazamiento positivo de la barrera a medida que aumentamos el número de barridos (Fig. 39 a-b). Sin embargo, al evaluar la respuesta a 2.5 V/SCE se observa que al cabo de los dos primeros ciclos la señal se llega a estabilizar (Fig. 39-c) pero si llegamos a un potencial mayor (2.75 V/SCE Fig. 39-d) vemos que hay una caída abrupta de la corriente que se refleja en un daño del material. A partir de estos resultados se tomó el valor de 2.5V/SCE como límite para evaluar la ventana de oxidación en este medio.

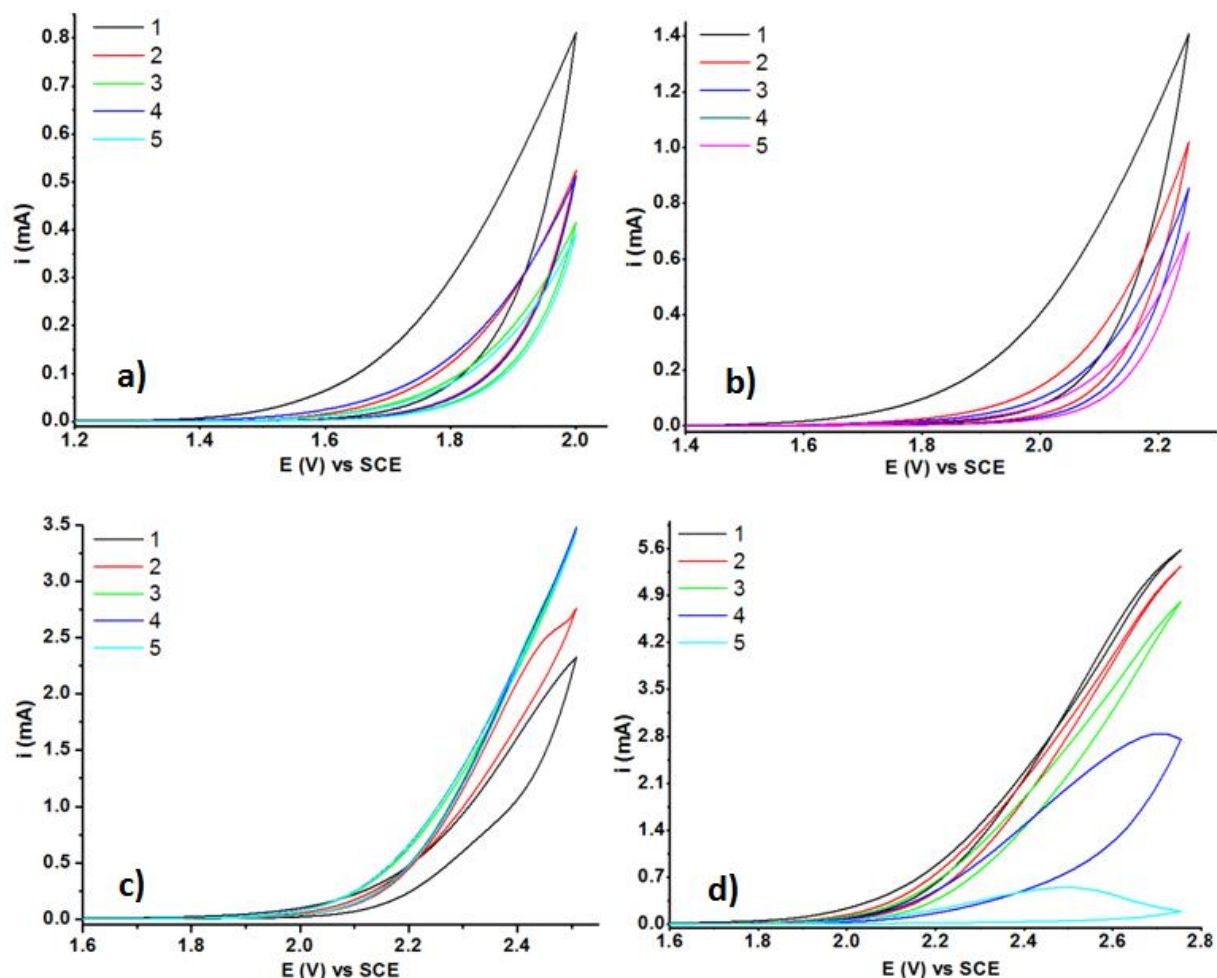


Fig. 39. EAW en sentido anódico para ITO nuevo evaluado en KCl 0.1 M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde  $0.5 \text{ V/SCE}$  hasta a)  $2 \text{ V/SCE}$  b)  $2.25 \text{ V/SCE}$  c)  $2.5 \text{ V/SCE}$  y d)  $2.75 \text{ V/SCE}$

Al evaluar los 20 barridos consecutivos en un rango de potencial que va desde  $0.5 \text{ V/SCE}$  hasta  $2.5 \text{ V/SCE}$  se encontró que el electrodo de ITO nuevo sufre dos procesos de oxidación consecutivos. El primer proceso de oxidación ocurre a  $2.3 \text{ V/SCE}$  (flecha en Fig. 40) y el siguiente que coincide con la barrera anódica.



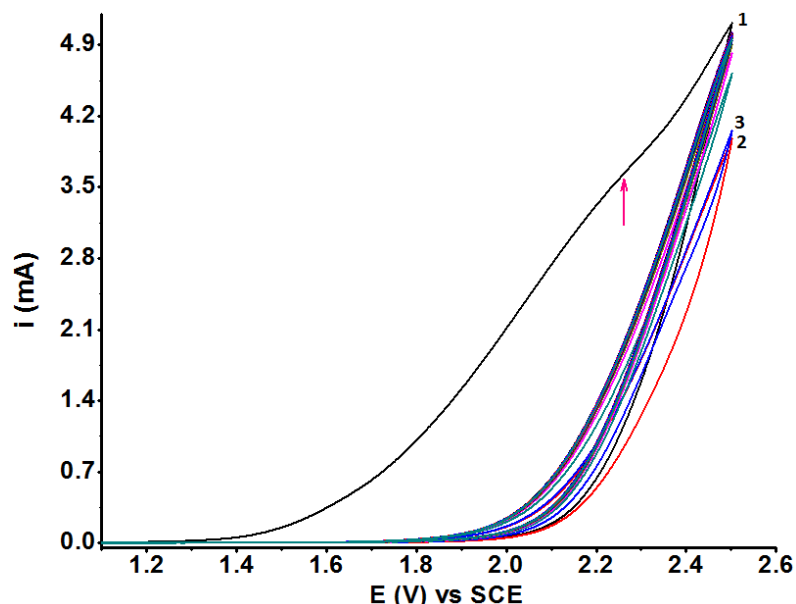


Fig. 40. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo a una velocidad de  $0.1\text{V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde  $0.5\text{ V/SCE}$  hasta  $2.5\text{ V/SCE}$  en un medio de  $\text{KCl } 0.1\text{ M}$

Los resultados observados con respecto al análisis de las EAW en sentido anódico concuerdan mucho con el comportamiento de los electrodos de diamante dopado con boro (BDDE). Cuando se analiza la barrera de oxidación del BDDE (electrodo con la mayor ventana anódica conocida hasta hoy) con CV en electrolitos acuosos se sabe que la presencia de impurezas ( $\text{C-sp}^2$ ) provocan la aparición de un pico anódico antes de la evolución del oxígeno, el cual desaparece a partir del tercer barrido<sup>77</sup>. Mientras mayor es el número de impurezas menor es la ventana de potencial que se puede alcanzar. Además, los hidrógenos superficiales le dan al electrodo una naturaleza hidrofóbica pero pueden ser rápidamente reemplazados por terminaciones  $-\text{OH}$  durante la oxidación anódica en un electrolito acuoso, proceso denominado activación del electrodo<sup>78</sup>. Las terminaciones que contienen hidroxilos en el BDDE le dan una tendencia hidrofílica al electrodo que contribuyen al aumento de la ventana de electroactividad en sentido anódico<sup>77</sup>, aumento de la cinética de transferencia de electrones y favorecen la generación de  $\cdot\text{OH}$  a partir de la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Al igual que en el BDDE los electrodos de ITO nuevo tienen una respuesta semejante. Se produce un proceso de oxidación que ocurre solamente en el primer ciclo ( $2.3\text{ V/SCE}$ ) y puede ser asignado a un proceso de oxidación superficial que puede estar relacionado con la producción de especies hidroxilo. Dichas especies vuelven a la superficie más hidrofílica y permiten la ampliación de la barrera anódica. Adicionalmente, según el trabajo de Piercy *et al.*<sup>75</sup> la polarización anódica del indio ocurre en dos pasos, el primero implica la formación de  $\text{In}^{3+}$  y el segundo se relaciona con la formación de hidróxidos. En nuestra red cristalina el  $\text{In}^{3+}$  puede formar estos hidróxidos y provocar cambios estructurales en la superficie que se confirmaran por

estudios de XPS (Sec. 5.7.1.2 Pág.102). La segunda señal de oxidación que se observa en valores de potencial por encima de 2.3 V/SCE corresponde a la reacción electroquímica de barrera que puede deberse a la oxidación de  $\text{Cl}^-$  para generar  $\text{Cl}_2$  o a la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$  para generar  $\text{O}_2$  y  $\cdot\text{OH}$ .

## 5.2.2. Electrodo de ITO recuperado con CB

### 5.2.2.1. EAW en sentido catódico

Los resultados encontrados para ITO CB son equivalentes a los descritos para el electrodo de ITO nuevo cuando se analiza la ventana catódica en medio de cloruros ( $\text{KCl}$  0.1M) durante 20 ciclos desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  como se muestra en la Fig. 41.

El pico que aparece debido a la oxidación del  $\text{In}^0$  se sitúa a -1.04 V/SCE, el cual aumenta paulatinamente con el número de ciclos realizados. Al mismo tiempo, existe un ligero crecimiento en la corriente capacitiva que se aparece luego del pico anódico. Por otro lado, hay una ligera disminución de la corriente detectada en la barrera, pero esta llega a estabilizarse a partir del cuarto ciclo. Dado que la respuesta del ITO CB es cualitativamente equivalente al ITO nuevo, podemos decir que la recuperación con CB no produce cambios estructurales importantes en los electrodos, suposición que será confirmada a lo largo de todos los experimentos realizados.

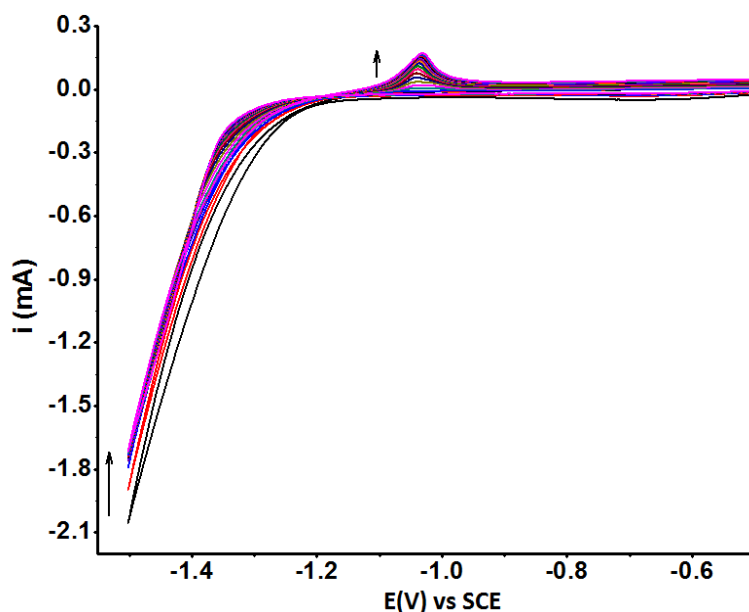


Fig. 41. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en medio de  $\text{KCl}$  0.1 M

### 5.2.2.2. EAW en sentido anódico

Los resultados obtenidos para la barrera anódica son equivalentes a los descritos para el ITO nuevo cuando se realizan 20 barridos en un barrido de potencial que parte en 0.5 V/SCE y llega a 2.5 V/SCE a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$ . El primer ciclo de oxidación es diferente y aunque no muestra de forma marcada los dos procesos de oxidación como en el electrodo de ITO nuevo claramente se observa un aumento en la EAW en sentido anódico. También existe una disminución constante de la corriente alcanzada en la barrera con cada ciclo realizado, pero ésta no llega a estabilizarse (Fig. 42).

Este resultado es similar al comportamiento descrito por Kraft *et al.*<sup>79</sup>, en donde se analizó el comportamiento de la ventana de un electrodo de ITO en medio de  $\text{NaClO}_4$  0.1 M y describen la disminución de la corriente de la barrera anódica a medida que se aumentó el número de ciclos, lo que conlleva a un aumento en el potencial de la reacción de evolución de oxígeno e implica una alteración de la configuración del electrodo. El aumento del potencial al que se alcanza la barrera anódica es una característica muy interesante, ya que pocos electrodos tienen esta propiedad y presentan por lo tanto un amplio rango de trabajo en sentido anódico por encima de 2V/SCE.

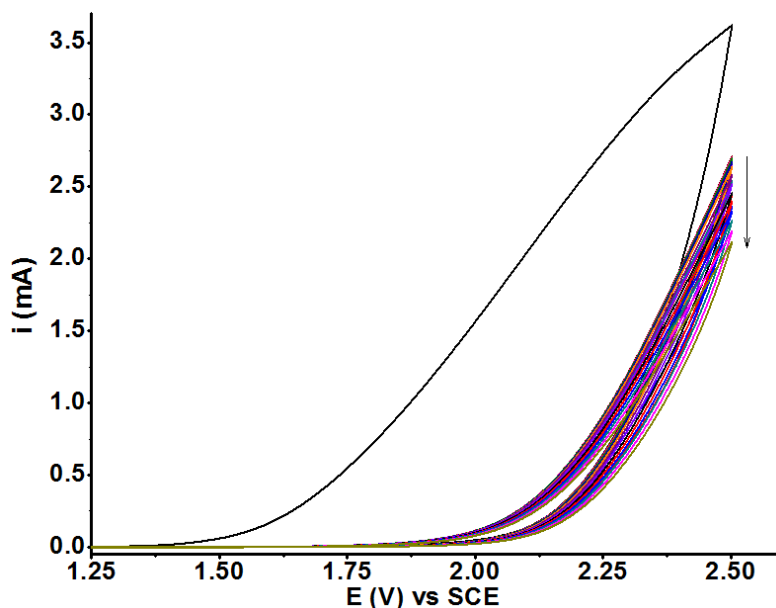


Fig. 42. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde 0.5 V hasta 2.5 V en un medio de KCl 0.1M

### 5.2.3. Electrodo de ITO recuperado con PS

#### 5.2.3.1. EAW en sentido catódico

El potencial al cual se alcanza la ventana catódica en el ITO recuperado con PS es el mismo que para los dos casos anteriores (ITO nuevo e ITO CB), sin embargo, la respuesta difiere en cuanto a la forma de las curvas, siendo una de las diferencias más evidentes la ausencia del pico a  $-1.06$  V/SCE asignado a la formación de  $\text{In}_2\text{O}_3$  a partir del  $\text{In}^\circ$ . Esto nos indica que el tratamiento con disolución piraña provoca un cambio en la composición en la película de ITO. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 42 para 20 ciclos que parten desde  $0.5$  V/SCE hasta  $-1.5$  V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en medio de  $\text{KCl}$   $0.1 \text{ M}$ .

Los estudios de XPS (Sec. 5.5.1.2 Pág. 103) indican que hay una pérdida de  $\text{In}$  del electrodo de ITO pero se preserva una capa conductora de  $\text{SnO}_2$ , lo cual explica por un lado la ausencia del pico observado a  $-1.06$  V/SCE y por otro la respuesta electroquímica de una capa conductora. Se sabe que el  $\text{In}_2\text{O}_3$  es muy lábil en disoluciones ácidas<sup>3,8,11</sup>, más aun si éstas son oxidantes como es el caso de la disolución piraña y según el diagrama de Pourbaix del indio (anexo A.1 Pág. 138, Fig. 99) en un pH ácido, menor a 4, predomina la especie  $\text{In}^+$  por lo que la capa de  $\text{In}_2\text{O}_3$  se puede descomponer. Para confirmar el fenómeno se realizó el análisis de  $\text{In}$  mediante absorción atómica (AA) de las disoluciones de lavado con disolución piraña y se pudo detectar la presencia de este metal (ver resultado de AA en anexo A.6, Pág. 149).

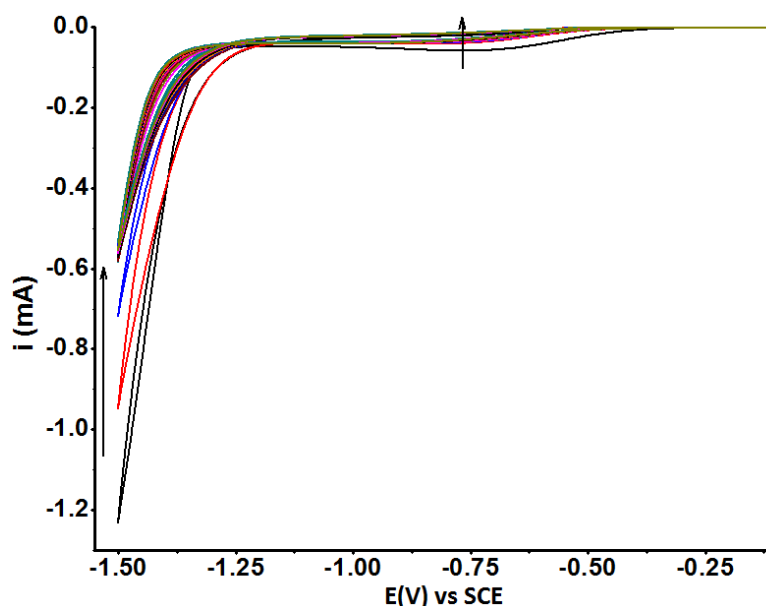


Fig. 43. CV con ITO PS en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en presencia de  $\text{KCl}$   $0.1 \text{ M}$  en un barrido de potencial desde  $0.5$  V/SCE hasta  $-1.5$  V/SCE

### 5.2.3.2. EAW en sentido anódico

En la Fig. 44 se pueden ver la respuesta del ITO recuperado con PS cuando se realizó 20 ciclos que van desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE en el medio de KCl 0.1 M y a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. Aunque el primer ciclo es diferente el cambio no es tan drástico como el observado para los dos electrodos anteriormente descritos, además, dicho ciclo tiene la misma tendencia con respecto a los siguientes. Esto nos indica que no existe un cambio estructural tan marcado como en el caso del ITO nuevo o ITO CB, que se verá reflejado en los estudios de XPS (Sec. 5.7.1 Pág. 100).

Se puede apreciar también que la oxidación en el primer ciclo provoca un ligero desplazamiento en el sobrepotencial de evolución de oxígeno y hay una ligera disminución de la corriente en la barrera, que está asociada a cambios estructurales del electrodo.

Si analizamos la EAW anódica del ITO PS hacia potenciales más positivos, vemos que la barrera continua ampliándose y la corriente de la barrera no cae incluso después de llegar a un potencial de 4.5 V/SCE. En la Fig. 44 vemos la ventana obtenida a potenciales de 2.75, 3.0, 3.5 y 4.5 V/SCE cuando realizamos 5 barridos de CV iniciando siempre en 0.5 V/SCE en el medio de KCl 0.1 M a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. Esto nos indica que el ITO PS es un electrodo mucho más estable que el ITO nuevo o el ITO CB y que además, la reacción de reducción de cloruros es cinéticamente más lenta en éste electrodo. Ya que los potenciales anódicos alcanzados en barrera son bastante altos, podemos pensar que el ITO PS es un buen candidato como ánodo en la electrodescontaminación de agua, ya puede alcanzar potenciales bastante altos que pueden afectar a una sustancia refractaria.

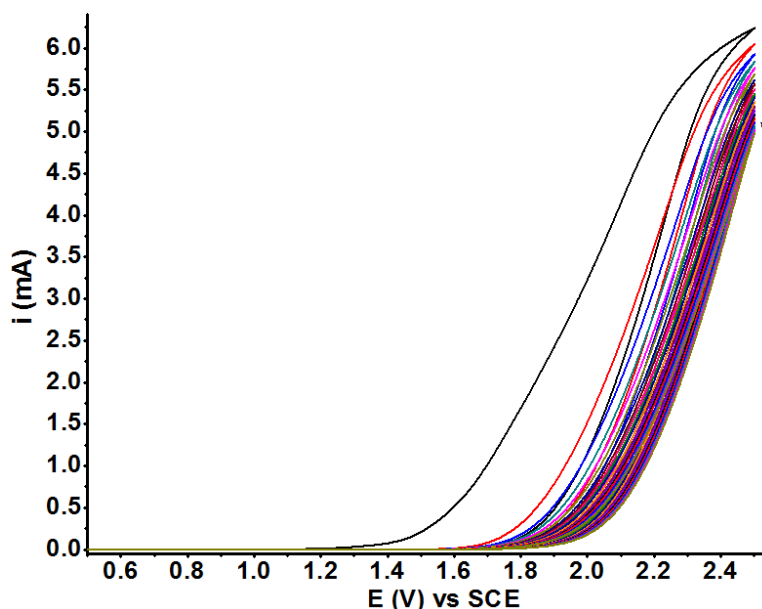


Fig. 44. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO PS a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup> en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE en un medio de KCl 0.1 M

Ya que la señal de la corriente continúa bajando, se decidió evaluar el comportamiento de la ventana anódica en estos electrodos hacia potenciales mayores. Lo que se pudo encontrar es que el electrodo es mucho más estable. Se llegó a analizar el comportamiento en barrera hasta un potencial de 4.5 V/SCE y no hubo una caída abrupta de la corriente como ocurre en los otros dos electrodos. En la Fig. 44 se observa la respuesta obtenida para este electrodo cuando se realizó 5 barridos que parten de 0.5 V/SCE hasta a) 2.75 V/SCE, b) 3.0 V/SCE, c) 3.5 V/SCE y finalmente d) 4.4 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

Como se verá más adelante en los experimentos de XPS (Sec. Pág.) el electrodo de ITO PS es en realidad un electrodo de  $\text{SnO}_2$ , por lo que los resultados obtenidos en la barrera anódica concuerdan con las observaciones descritas por Comninellis y Pulgarin<sup>57</sup>. Ellos realizaron una polarización anódica aplicando una densidad de corriente de  $12 \text{ mA cm}^{-2}$  por 5 h y vieron que se produjo una "desactivación irreversible del ánodo de  $\text{SnO}_2$  hacia la reacción de evolución de oxígeno" esto quiere decir que hay un aumento en el potencial al cual aparece la reacción de evolución de oxígeno. Esto concuerda con las representaciones de la Fig. 45, en donde con cada ciclo hay un desplazamiento de la barrera anódica hacia potenciales más positivos. Además, en este estudio se propone que este comportamiento del  $\text{SnO}_2$  se debe a que hay un cambio en la estructura química del óxido debida a la hidratación de los enlaces  $-\text{Sn}=\text{O}$  y/o a la formación de óxidos no estequiométricos ( $\text{SnO}_{2+x}$ )<sup>57</sup>.

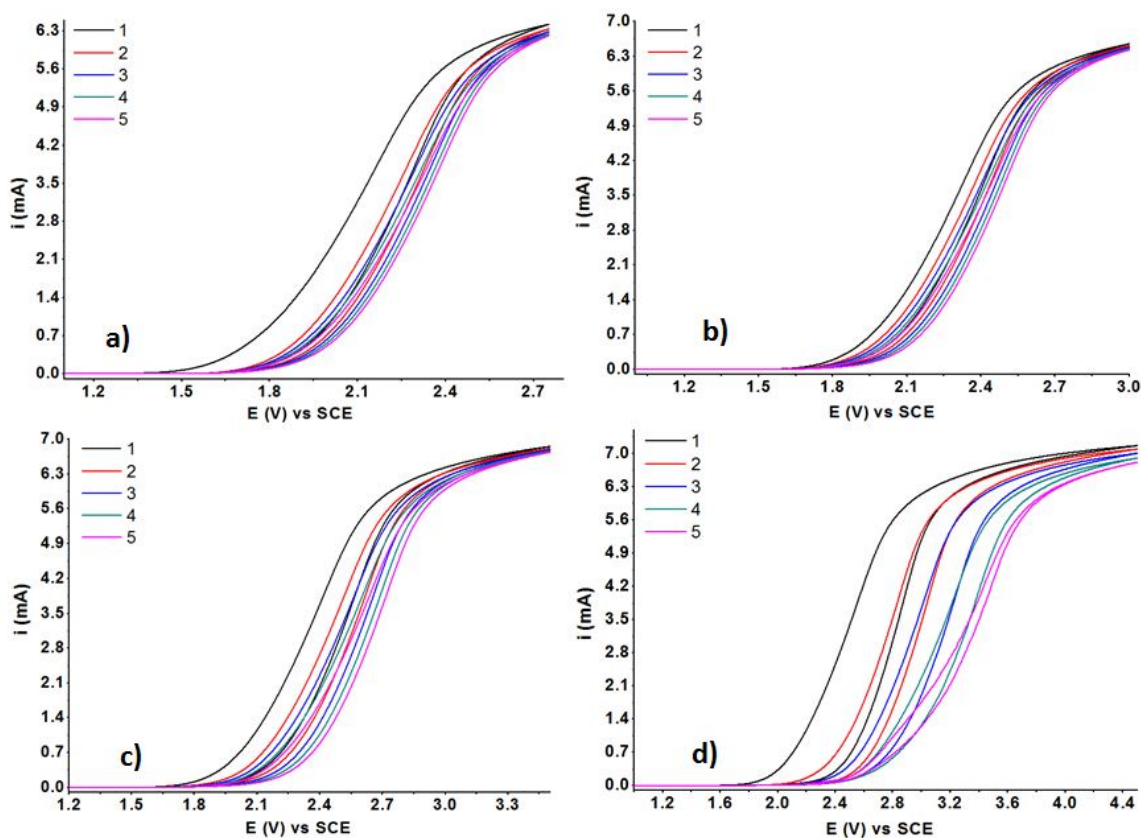


Fig. 45. EAW en sentido anódico para ITO PS evaluado en KCl 0.1 M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta a) 2.75 V/SCE b) 3.0 V/SCE c) 3.5 V/SCE y d) 4.4 V/SCE

### 5.3. Ventanas de electroactividad en el medio de $\text{KNO}_3$ 0.1M

#### 5.3.1. Electrodo de ITO nuevo

##### 5.3.1.1. EAW en sentido catódico

A valores de potencial mayor a  $-1.5$  V/SCE el electrodo se daña, por lo que se efectuaron 20 ciclos en un programa de barrido de potencial que va de  $0.5$  V/SCE hasta  $-1.5$  V/SCE a una velocidad de  $0.1$  V  $\text{s}^{-1}$ . En la Fig. 46 vemos que la barrera catódica prácticamente no cambio pero desaparece el pico de oxidación de indio que para el caso de cloruros a estaba a  $-1.06$  V/SCE. Además, se aprecia un pico claramente difusivo en el sentido de reducción que aumenta de tamaño hasta llegar a un valor casi constante de corriente a partir del octavo barrido. Este pico que aparece a un potencial de  $-1.3$  V/SCE es el resultado de una reacción electroquímica cuya cinética depende del cambio provocado en el electrodo al alcanzar la barrera catódica, aumentando la velocidad de reacción conforme aumenta el número de ciclos.

Dado que la única especie electroactiva que puede ser reducida es el nitrato, se propone que es este anión es el que reacciona con el  $\text{In}^0$  electrogenerado en barrera para formar una especie menos oxidada ( $\text{NO}_2^-$ ) y generar el pico catódico observado. Como se discutió para el medio de cloruros en cada ciclo, al alcanzar la barrera catódica, se produce la reducción del  $\text{In(III)}$  pero en el caso de los nitratos se propone que una vez que se obtiene  $\text{In}^0$  este cataliza la reducción de  $\text{NO}_3^-$ . Como se comentó la reoxidación de  $\text{In}^0$  a  $\text{In}^{3+}$  no es fácil por lo que su concentración se incrementa sobre la superficie del electrodo de ITO con cada ciclo de potencial y esto provoca su vez un aumento de la corriente del pico catódico que aparece a  $-1.3$  V/SCE.

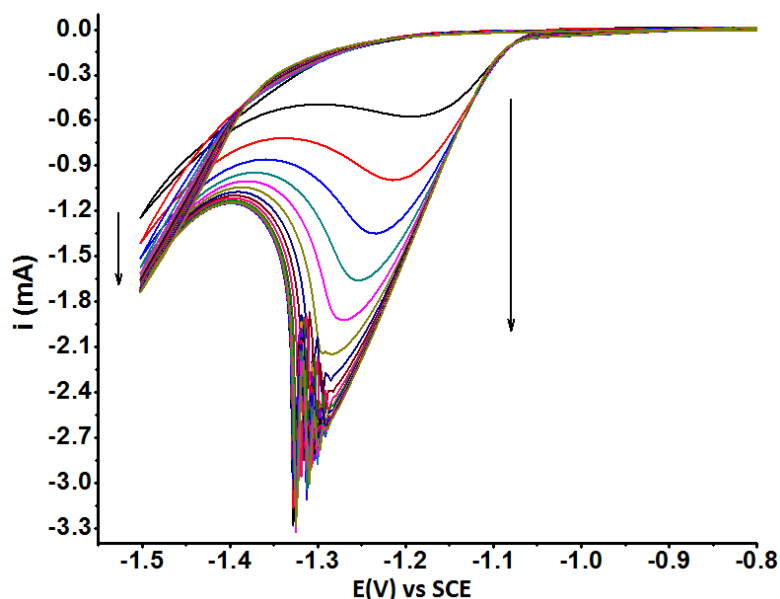


Fig. 46. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo en un barrido de potencial desde  $0.5$  V/SCE hasta  $-1.5$  V/SCE en medio de  $\text{KNO}_3$  0.1 M a una velocidad de  $0.1$  V  $\text{s}^{-1}$

Para determinar si la reducción del indio en la barrera es responsable de la reducción de nitratos se realizó 20 barridos de CV desde 0.5 V/SCE hasta -1.3 V/SCE a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en el mismo medio. Los resultados muestran (Fig. 47) que el pico de reducción no se registra, con lo cual, confirmamos que solo si el electrodo alcanza un potencial de -1.5 V/SCE donde se genera el  $\text{In}^0$  se cataliza la reacción de reducción de nitratos.

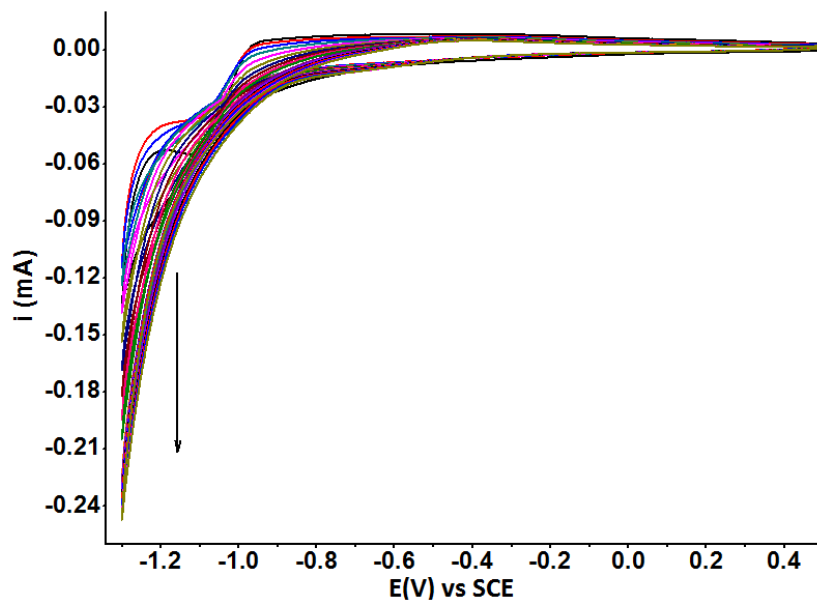
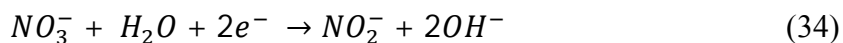


Fig. 47. CV con ITO nuevo en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.1M en un intervalo de 0.5 V/SCE a -1.38 V/SCE

De acuerdo a los trabajos de Piercy *et al.*<sup>75</sup> y Chung *et al.*<sup>76</sup> cuando se electrodeposita catódicamente indio en una disolución de nitratos, se produce la reducción simultánea de este anión ( $\text{NO}_3^-$ ) de acuerdo a la reacción (34). Este proceso ocurre en una región de potencial entre -1.2 V/SCE a -1.5 V/SCE, valor que concuerda con el potencial observado en nuestros experimentos.



La hipótesis de reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$  sobre  $\text{In}^0$  electrogenerado en barrera fue confirmada mediante la adición de alícuotas de  $\text{KNO}_3$  a 25 mL de una disolución de  $\text{KCl}$  0.1 M. Para estos experimentos, se utilizó electrodos de ITO recuperados con CB (en donde también se observa el fenómeno) con un área de  $0.6 \text{ cm}^2$ , bajo la misma configuración de la celda utilizada para realizar el análisis de las EAW.

Se realizó 20 barridos en sentido catódico solo en medio de  $\text{KCl}$  0.1 M desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE, inmediatamente se añadieron alícuotas de 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{KNO}_3$  1 M. Luego de cada adición se llevó a cabo un barrido en el mismo rango utilizado anteriormente (0.5



a -1.5V/SCE). Lo que se apreció es que a medida que aumenta la concentración de nitratos el pico crece (Fig. 48-a) y la señal es proporcional con la concentración. Este experimento nos permitió determinar que el pico aparece debido a la reducción de nitratos.

Con la intención de conocer la relación entre la concentración de  $\text{In}^0$  y la reducción de nitratos se redujo el rango de potencial en la zona catódica desde 0.5 V/SCE hasta -1.38 V/SCE. Se corrieron inicialmente 20 ciclos solo en KCl 0.1 M, con lo cual nos aseguramos que se genere una menor cantidad de  $\text{In}^0$  en el electrodo. Se hicieron inmediatamente adiciones de la disolución de  $\text{KNO}_3$  0.5 M, se disminuyó la concentración con el objetivo de evitar la saturación de la curva y poder obtener más puntos referenciales. Lo que se pudo observar es que hay un crecimiento en la corriente catódica cuando se realizan adiciones de  $\text{NO}_3^-$ , pero la respuesta es mucho menos marcada y no se forma un pico difusivo como en el caso anterior. Esto confirma que la señal de reducción de nitratos es dependiente de la concentración de  $\text{In}^0$  en la superficie del electrodo (Fig. 48-b).

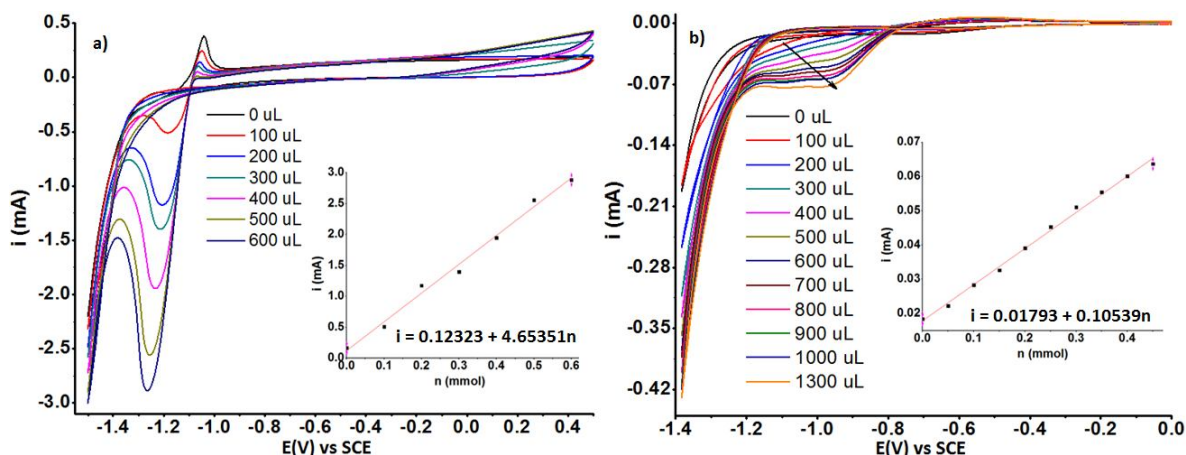


Fig. 48. CV en ITO CB en presencia de KCl 0.1 M al aplicar una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  y con la adición de cantidades determinadas de una disolución de  $\text{KNO}_3$ , en a) el barrido es de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE y se añade  $\text{KNO}_3$  1 M y en b) el barrido es de 0.5 V/SCE hasta -1.38 V/SCE con la adición de  $\text{KNO}_3$  0.5 M

Adicionalmente, si analizamos la barrera obtenida en KCl y  $\text{KNO}_3$  0.1 M cuando se utilizó como electrodo de trabajo un electrodo de Pt, vemos que no se aprecia ningún pico en la respuesta obtenida en nitratos, y de hecho las dos barreras son muy parecidas (Fig. 49), lo que constituye una evidencia adicional que nos indica que el indio cataliza la reacción de reducción de nitratos.

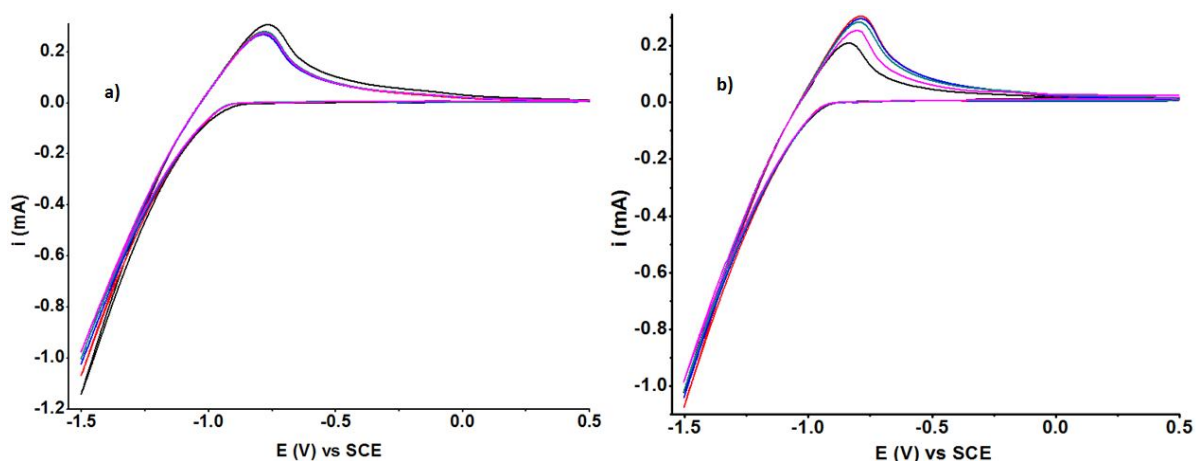


Fig. 49. EAW obtenida para un disco de Pt en una celda de tres electrodos con 15 mL del electrolito soporte en donde el RE fue un SCE y CE se utilizó un alambre de Pt en a) KCl 0.1M y b) KNO<sub>3</sub> 0.1M obtenidas a una velocidad de 0.1V s<sup>-1</sup>

Con el objetivo de estudiar los cambios estructurales en la superficie de electrodos de ITO nuevo luego de someterlos a valores de potencial correspondientes a la barrera catódica en los dos medios utilizados (27 mL de KCl 0.1 M y KNO<sub>3</sub> 0.1 M) se hizo un estudio de XPS. Para estos experimentos, se empleó la misma configuración de celda con la que se realizó el análisis de las EAW y se utilizó la técnica de CA.

En el caso de KCl 0.1 M se aplicó un pulso de -1.5 V/SCE, potencial de barrera al cual se propuso ocurre la reducción del indio<sup>75,76</sup>, durante 50 s. En la Fig. 50 se muestra los espectros de XPS obtenidos para el indio antes y después de la electroreducción y su respectiva deconvolución mientras que en la Tabla 10 se detalla la relación porcentual de las especies de indio para el electrodo de ITO nuevo. Como puede verse, el pico asignado a la respuesta de In<sup>0</sup> (In<sub>A</sub> ~443.3 eV) tiene un incremento muy importante después de la electroreducción, lo que confirma que en la barrera catódica se produce una reducción de In(III) a In(0) con un incremento en la composición superficial que va desde 2.15 % a 15.20 %.

Las otras dos especies de indio que se presentan en la Tala 9 corresponden al indio asociado a la formación de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (In<sub>B</sub>) y el indio que forma In(OH)<sub>3</sub> e InOOH. En el primer caso hay una disminución en la concentración superficial y en el segundo un aumento. Estos dos resultados se corresponden con los resultados mostrados en la Sec. 5.7.1.2 Pág.103, en donde también se incluye la explicación respectiva a este comportamiento.

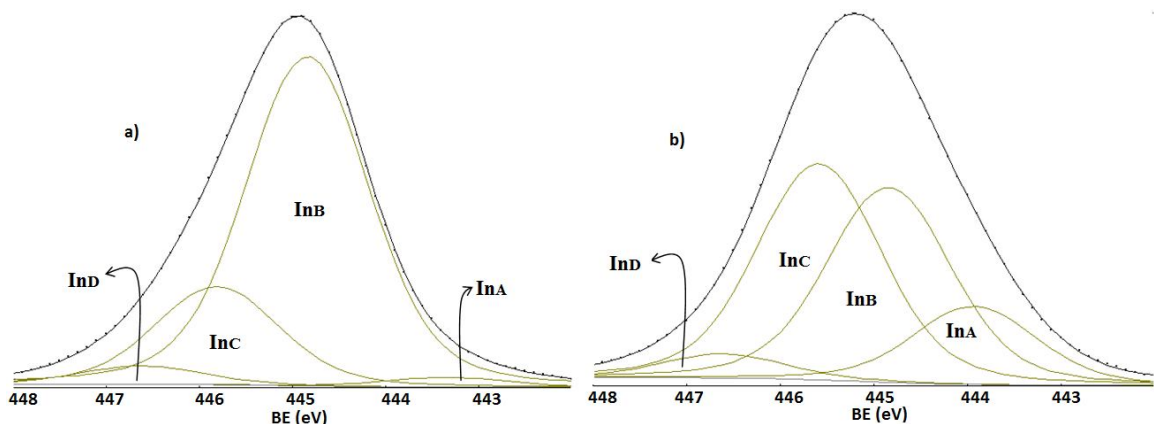


Fig. 50. Espectros de XPS del  $\text{In}3d_{5/2}$  obtenidos para ITO nuevo cuando se realiza una CA de 50 s en medio de  $\text{KCl}$  0.1 M en a) se muestra el espectro obtenido antes y en b) el espectro obtenido luego del experimento

Tabla 9 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso de indio en el ITO nuevo antes ( $\text{ITO}_i$ ) y después de realizar un barrido CA en medio de cloruros ( $\text{ITO}_f \text{Cl}^-$ )

Electrodo		$\text{ITO}_i$	$\text{ITO}_f \text{Cl}^-$
Designación		%	%
In	$\text{In}_A (\text{In}^\circ)$	2.15	15.20
	$\text{In}_B (\text{In}_2\text{O}_3)$	72.30	38.00
	$\text{In}_C$ (hidróxidos)	21.54	42.13
	$\text{In}_D$ (corrección)	4.01	4.67

Para el caso del  $\text{KNO}_3$  0.1 M lo que se buscó confirmar es que el pico que aparece en sentido catódico no se debe a la reducción del indio. Para esto se realizó un barrido CA de 50 s aplicando un pulso de -1.38 V/SCE, que es el valor de potencial al cual termina el pico de reducción en este medio. De acuerdo con los datos obtenidos por XPS (Fig. 51 y Tabla 10) se vio que al contrario del caso anterior no hay un cambio importante en la composición superficial del electrodo en el pico asignado a  $\text{In}^\circ$  ( $\text{In}_A \sim 443.3$  eV). Esto nos indicó que el pico de -1.3V/SCE (Fig. 46) en el análisis de EAW en sentido catódico en medio de  $\text{KNO}_3$  0.1 M se debe principalmente a la reducción del anión nitrato y no a la reducción del  $\text{In(III)}$  presente en el electrodo. Las otras dos especies de indio tampoco muestran cambios relevantes, lo que nos indica que a este potencial el electrodo no sufre ninguna alteración estructural en su superficie.

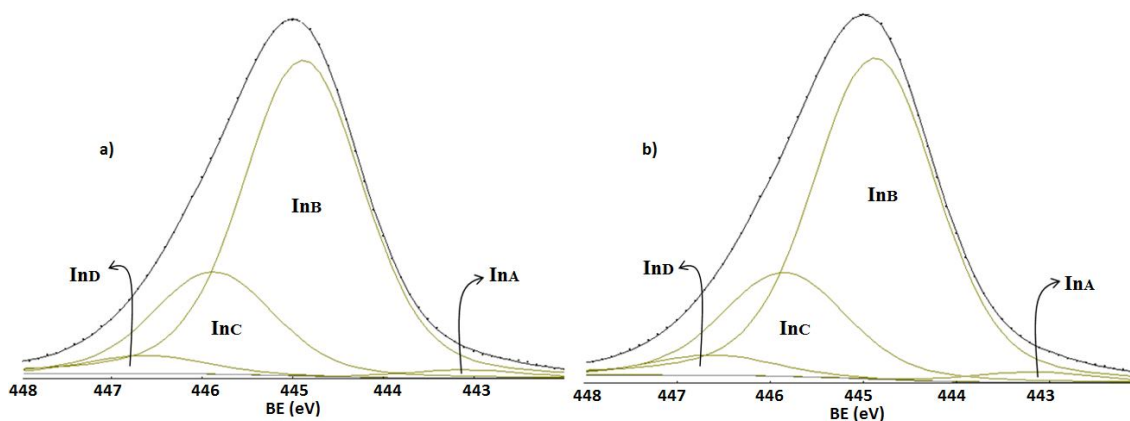


Fig. 51. Espectros de XPS del In3d<sub>5/2</sub> obtenidos para ITO nuevo cuando se realiza una CA de 50 s en medio de KNO<sub>3</sub> 0.1 M en a) se muestra el espectro obtenido antes y en b) el espectro obtenido luego del experimento

Tabla 10 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del In en el ITO nuevo antes (ITO<sub>i</sub>) y después de realizar un barrido CA en medio de nitratos (ITO<sub>f</sub> NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Electrodo		ITO <sub>i</sub>	ITO <sub>f</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Designación		%	%
In	In <sub>A</sub> (In <sup>0</sup> )	1.83	2.28
	In <sub>B</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	71.08	70.51
	In <sub>C</sub> (hidróxidos)	23.02	22.76
	In <sub>D</sub> (corrección)	4.07	4.45

### 5.3.1.2. EAW en sentido anódico

La ventana de potencial para el electrodo de ITO nuevo fue evaluada al realizar 20 ciclos desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta uno de 2.75 V/SCE a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup>. Se tomó este valor ya que se pudo notar que a potenciales menores no se llega a estabilizar la señal pero a un potencial de 3 V/SCE el electrodo se daña (resultados no mostrados).

Como en el caso de cloruros se observan dos procesos de oxidación, el primero que corresponde a la formación de especies hidroxilo en la superficie, aparece a los 2.3 V/SCE (flecha en la Fig. 52) y el segundo que está asociado a la oxidación del agua ocurre a un potencial mayor. A diferencia de la respuesta obtenida en el medio de cloruros, la corriente alcanzada en la ventana no se llega a estabilizar, lo cual implica que en este medio sobreviene una modificación estructural mayor que provoca menor estabilidad de la señal.

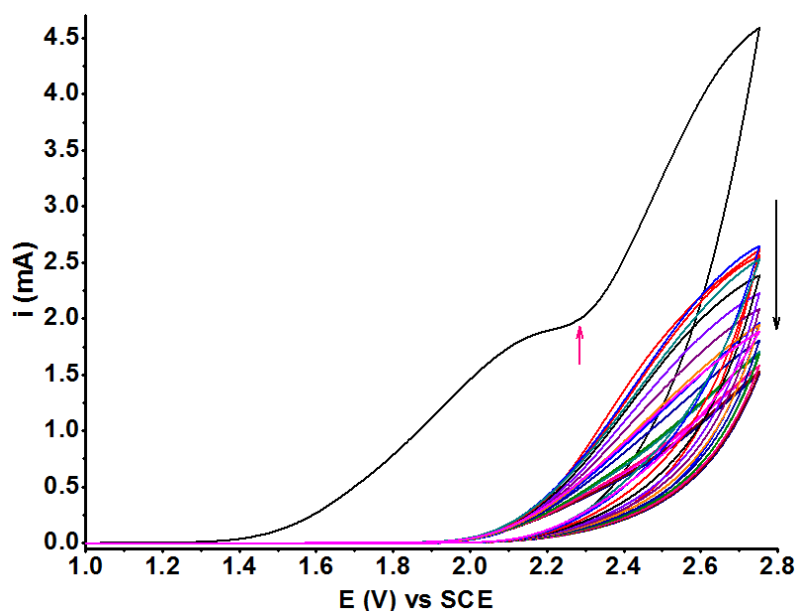


Fig. 52 . CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO nuevo a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde  $0.5 \text{ V/SCE}$  hasta  $2.75 \text{ V/SCE}$  en un medio de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ M}$

La barrera anódica observada en cloruros y nitratos cae en el mismo rango de potencial. Para dilucidar qué especie se oxida sobre el electrodo en el caso de  $\text{Cl}^-$  se procedió a realizar el análisis de la EAW anódica en medio de nitratos frente a la adición de cloruros.

Para estos experimento se realizó 20 barridos de CV en barrera a una velocidad de  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  desde un potencial de  $0.5 \text{ V/SCE}$  hasta  $2.3 \text{ V/SCE}$  (Fig. 53-a) en medio de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{ M}$  utilizando un electrodo de ITO nuevo. Una vez que la señal se estabilizó a la disolución de trabajo se le hicieron cinco adiciones estándar de  $\text{KCl}$   $1 \text{ M}$ , cada una de  $200 \mu\text{L}$ , siendo el barrido 20 el inicial durante las adiciones.

De acuerdo con la literatura el potencial de oxidación de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{Cl}_2$  en ITO se encuentra en  $1.15\text{V/SCE}^{80}$ . Sin embargo, se observó que el potencial al que aparece la barrera de oxidación en nitratos no cambia con las adiciones de cloruros (Fig. 53-b). De acuerdo a estos resultados podemos decir que la cinética de oxidación de cloruros es muy lenta y ésta debe coincidir con la barrera anódica y está enmascarada con la oxidación de  $\text{H}_2\text{O}$ .

El hecho de que en medio de cloruros el electrodo es estable hasta  $2.5 \text{ V/SCE}$  y en medio de nitratos solo llega a  $2.3 \text{ V/SCE}$  indica que el proceso anódico es diferente en cada medio. En  $\text{NO}_3^-$  debe existir una fuerte electrólisis de agua que provoca la acidificación de la interfase y la disolución del  $\text{In}_2\text{O}_3$  con una elevada producción de radicales hidroxilo. Al contrario, el proceso mixto de oxidación que ocurre en el medio de  $\text{Cl}^-$  da lugar a una menor acidificación y por lo tanto mayor estabilidad.

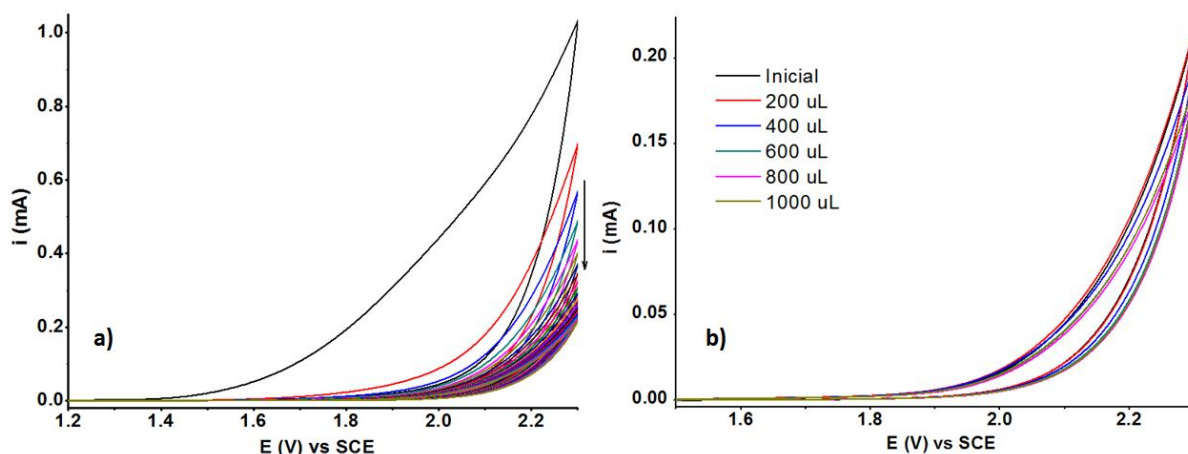


Fig. 53. a) 20 ciclos de CV con ITO nuevo en medio de  $\text{KNO}_3$  0.1 M a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  y b) adiciones estándar de KCl 1M en la disolución de  $\text{KNO}_3$  0.1 M

### 5.3.2. Electrodo de ITO recuperado con CB

#### 5.3.2.1. EAW en sentido catódico

Para el análisis de la EAW en sentido de reducción se ejecutaron 20 ciclos consecutivos en medio de  $\text{KNO}_3$  0.1 M en un barrido de potencial que va desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  como se muestra en Fig. 54.

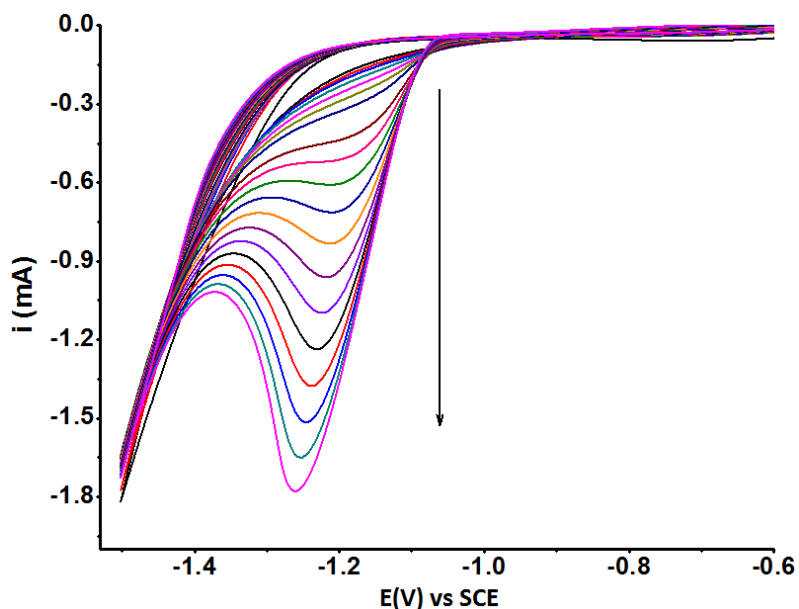


Fig. 54. CV en la que se realizaron 20 ciclos utilizando un electrodo de ITO CB en un barrido de potencial desde 0.5 V hasta -1.5 V a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en  $\text{KNO}_3$  0.1M

Estos resultados son similares a los descritos para el ITO nuevo (Sec. 5.3.1.1 Pág. 80) y confirman que la recuperación de electrodos de ITO utilizando CB no altera la composición superficial del ITO. Sin embargo, la corriente catódica que se alcanza en la barrera es mucho menor, en el caso del ITO nuevo se llega a -3 mA y en el ITO CB a -1.8 mA, esto nos indica que el uso previo del electrodo de ITO como ánodo en celdas fotovoltaicas altera las propiedades de respuesta electroquímica.

### 5.3.2.2. EAW en sentido anódico

Al trabajar con ITO recuperado con CB vemos que la ventana anódica en  $\text{KNO}_3$  0.1 M no se estabiliza (Fig. 55-a) al aplicar a 20 ciclos en un barrido de potencial que parte de 0.5 V/SCE y llega a 2.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . No obstante, si el barrido se lleva hasta 3 V/SCE el electrodo llega claramente a dañarse (Fig. 55-b).

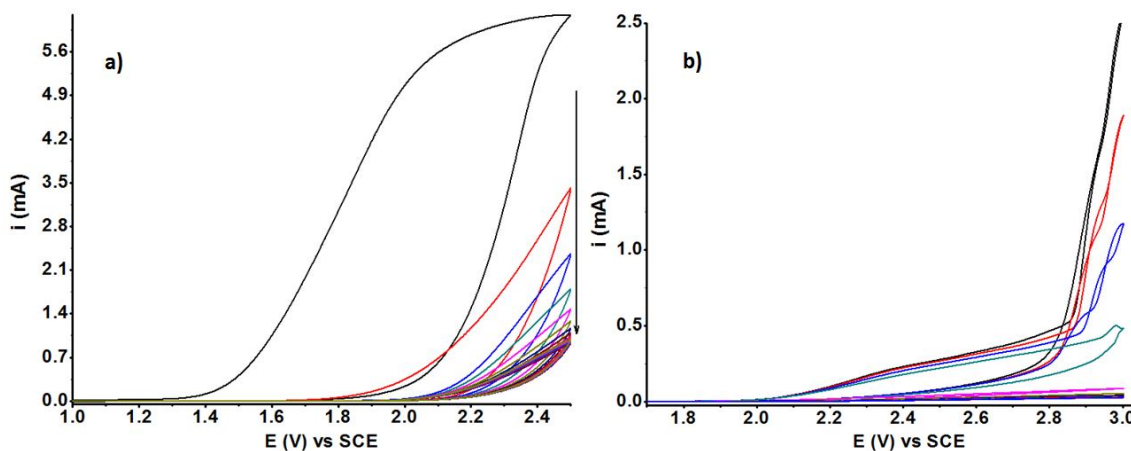


Fig. 55. CV en la que se realizaron 20 ciclos en  $\text{KNO}_3$  0.1 M utilizando un electrodo de ITO CB a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta a) 2.5 V/SCE y b) 3 V/SCE

A diferencia de lo que ocurre en el ITO nuevo, en el electrodo recuperado con CB no se distingue claramente los dos procesos de oxidación que aparecen en el primer ciclo. Sin embargo, este primer barrido es diferente y alcanza una corriente mucho más alta que el resto de ciclos y provoca un desplazamiento positivo del valor de potencial al que aparece la barrera anódica. Se puede ver también que existe un cambio estructural evidenciado por la disminución de la corriente en la barrera.

### 5.3.3. Electrodo de ITO recuperado con PS

#### 5.3.3.1. EAW en sentido catódico

Los resultados obtenidos para los 20 ciclos obtenidos en medio de  $\text{KNO}_3$  0.1 M desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  se muestran en la Fig. 56. Al igual que en el caso de cloruros (Sec. 5.2.3.1 Pág. 77, Fig.43), el potencial al cual se alcanza la ventana catódica en el ITO recuperado con PS es el mismo que para los dos casos anteriores (ITO nuevo e ITO CB). Sin embargo, la respuesta es diferente en cuanto a la forma de las curvas, una de las diferencias más evidentes es la ausencia del pico a -1.3 V/SCE asignado a la reducción de  $\text{NO}_3^-$  que está catalizada por la presencia  $\text{In}^\circ$ . Esto constituye una evidencia adicional de la pérdida de indio de la superficie del ITO en la PS.

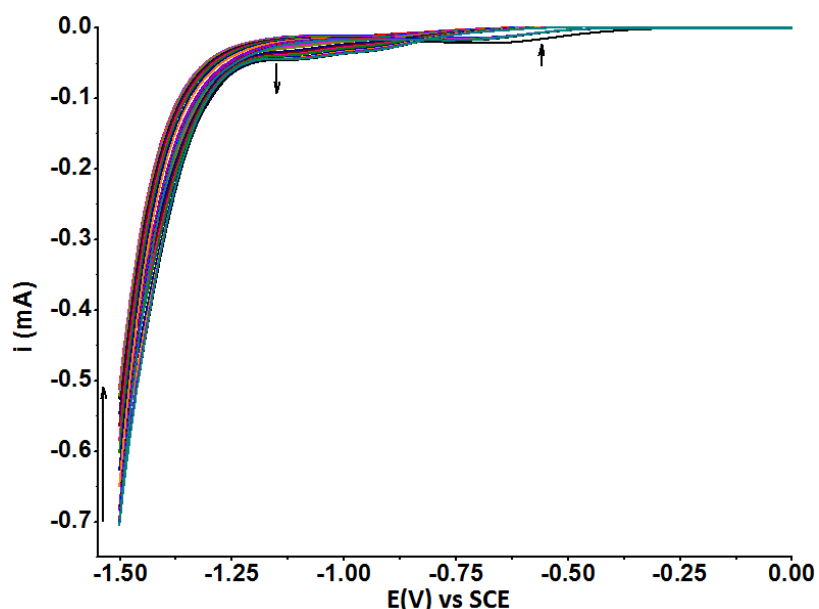


Fig. 56. CV con ITO PS en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.1M en un barrido de potencial que va desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE

#### 5.3.3.2. EAW en sentido anódico

La respuesta obtenida para el electrodo de ITO recuperado con PS cuando se evaluó 20 ciclos consecutivos en una barrido desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  es similar a la respuesta obtenida para el mismo electrodo cuando el experimento se realiza en el medio de cloruros (Sec. 5.2.3.2 Pág. 78, Fig. 44). El cambio del primer ciclo no es tan drástico como en los anteriores electrodos y se puede ver que después del primer ciclo hay un ligero desplazamiento en el sobrepotencial de evolución de oxígeno y hay una disminución de la



corriente de barrera que tiende a estabilizarse (Fig. 57). A diferencia de las respuestas obtenidas para los otros electrodos, éste no se pasiva a un potencial de 2.5 V/SCE y el valor de corriente que se alcanza en la barrera se mantiene mucho más estable, lo que nos indica que el electrodo de ITO PS es mucho más resistente ante procesos de oxidación en potenciales altos (comparar con Fig. 52 y 55).

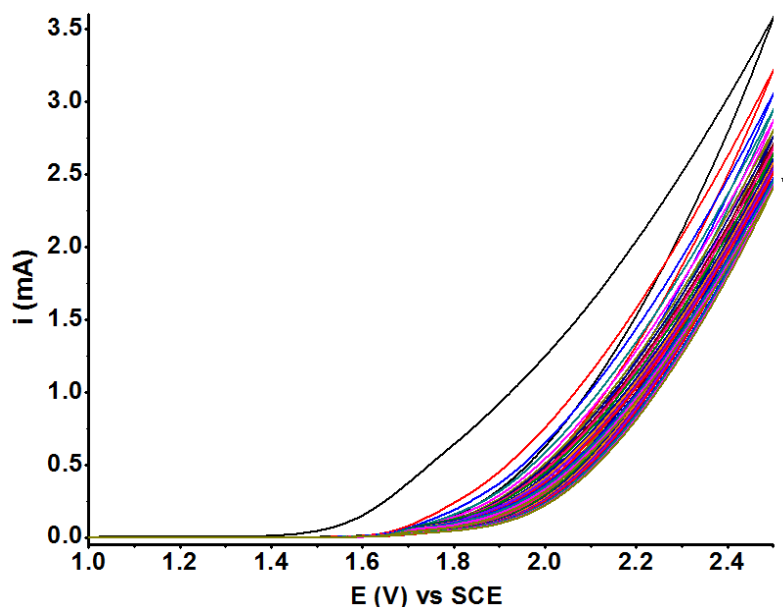


Fig. 57. CV en el que se realizaron 20 barridos a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con ITO PS en un barrido que va desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE en presencia de  $\text{KNO}_3$  0.1 M

Como en el caso de la EAW anódica encontrada para este electrodo en  $\text{Cl}^-$ , vemos que la señal no se llega a estabilizar, por lo que se estudió la respuesta del ITO PS en  $\text{KNO}_3$  0.1 M durante 5 ciclos que partes desde 0.5 V/SCE (Fig. 58) hasta a) 2.75 V/SCE, b) 3.0 V/SCE, c) 3.5 V/SCE y d) 4.5 V/SCE a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Lo que se observó es que en el voltamperograma que llego hasta 2.75 V/SCE durante el primer ciclo (Fig. 58-a) hay una marcada diferencia en el primer barrido como en el caso del ITO nuevo, en donde se aprecia claramente dos procesos de oxidación, uno que se produce a 2.0 V/SCE (flecha rosa en Fig. 58-a) y el siguiente coincide con la aparición de la barrera anódica. Esto nos demuestra que en el ITO recuperado con PS también se modifica la estructura superficial formando una superficie más hidrofílica que logra un aumento del potencial al que se produce la reacción de evolución de oxígeno.

Todos los demás barridos que se realizaron a continuación muestran que el electrodo es mucho más estable en relación al ITO nuevo y al ITO CB, ya que la corriente que se alcanza en la barrera no disminuye al aumentar el potencial y al contrario llega a estabilizarse incluso hasta un potencial de 4.5 V/SCE.

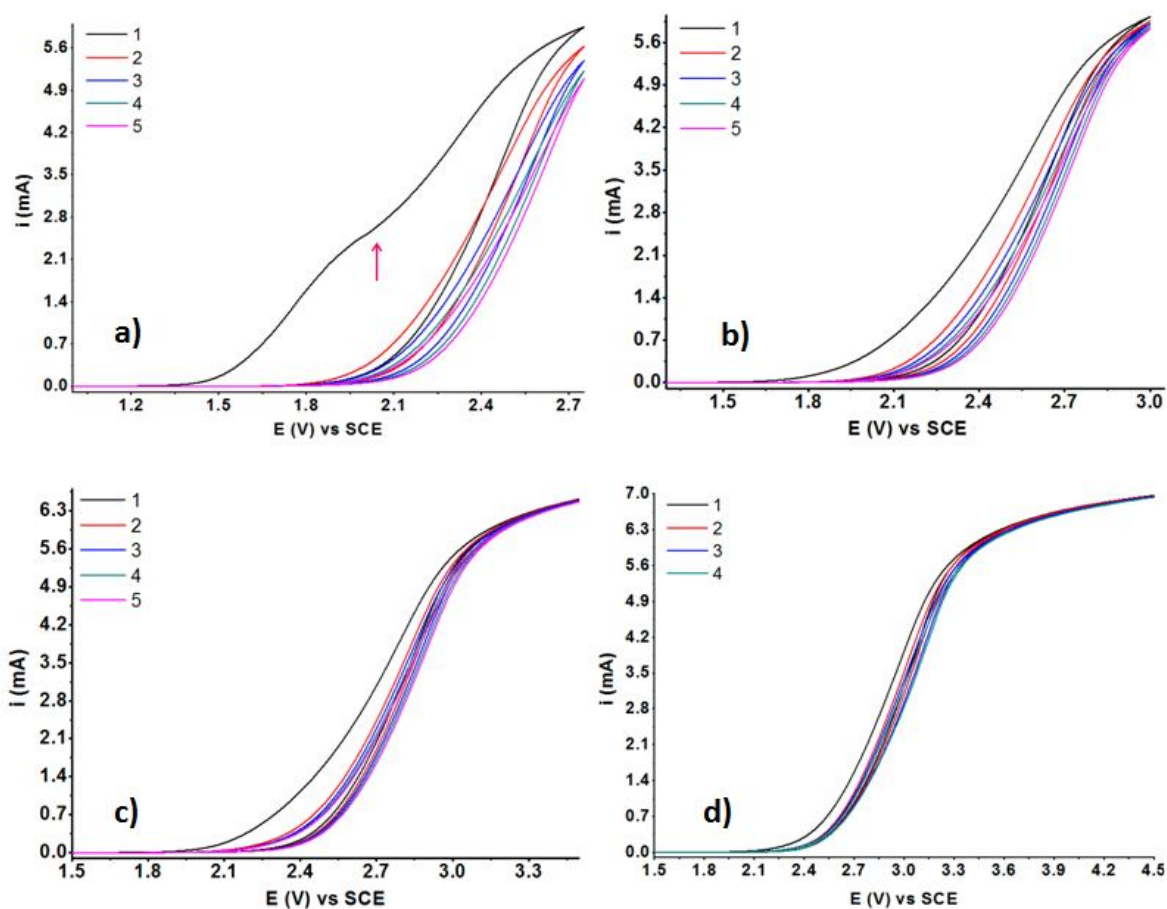


Fig. 58. EAW en sentido anódico para ITO PS evaluado en  $\text{KNO}_3$  0.1 M a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta a) 2.75 V/SCE b) 3.0 V/SCE c) 3.5 V/SCE y d) 3.5 V/SCE

Se puede concluir diciendo que los electrodos de ITO nuevo y recuperados con CB tienen una EAW en sentido anódico, donde el electrodo es estable, que se extiende en medio de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  hasta  $\sim 2.2 \text{ V/SCE}$ . Mientras que la ventana del ITO recuperado con PS puede aumentar su ventana anódica hasta  $\sim 2.4 \text{ V/SCE}$ .

Con el propósito de comparar la ventana anódica obtenida con los tres electrodos estudiados se procedió a evaluar la EAW para el BDDE en una celda de 15 mL que contenía  $\text{KCl}$  0.1 M o  $\text{KNO}_3$  0.1 M bajo una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . Se utilizó un arreglo de tres electrodos en donde el WE fue el BDDE con un área de  $0.13 \text{ cm}^2$ , el RE un SCE y el CE un alambre de Pt. El potencial aplicado partió desde de 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE, se mantuvo la temperatura constante en  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se burbujeo  $\text{N}_2$  gaseoso en la solución antes de cada una de las mediciones y se mantuvo el flujo de este gas sobre la celda durante toda la medición.

Lo que se observó es que los tres electrodos tienen un alto valor de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno similar al que posee el BDDE (Fig. 59) y pueden ser útiles en

la generación de especies muy reactivas como el radical hidroxilo, el cual provoca la incineración electroquímica de contaminantes en agua en reacciones equivalentes a las observadas con el electrodo de diamante dopado con boro<sup>81,82</sup>.

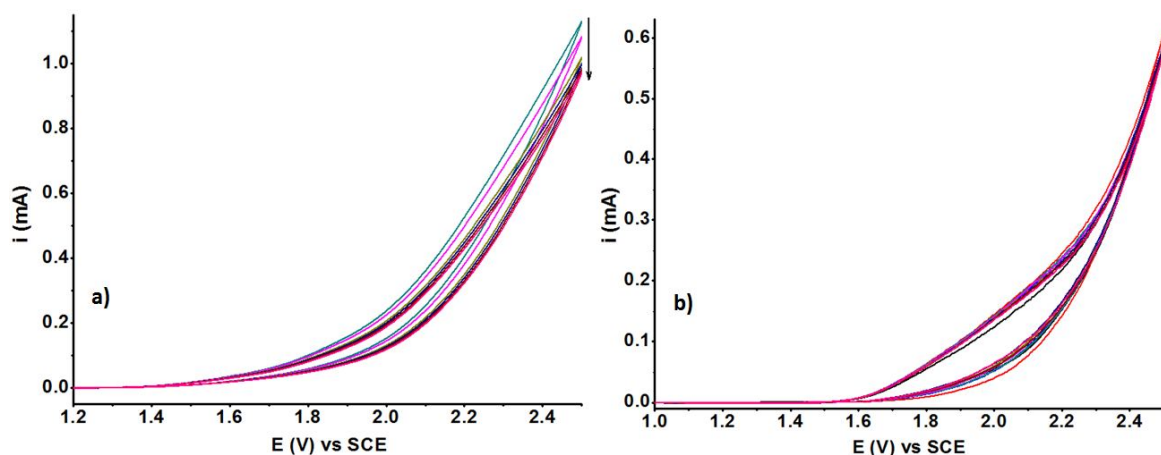


Fig. 59. EAW para el BDD en medio de a) KCl 0.1 M y b) KNO<sub>3</sub> 0.1 M en una celda de 15 mL utilizando como WE el BDD (0.13 cm<sup>2</sup>), un SCE como RE y un alambre de Pt como CE a una velocidad de 0.1 V s<sup>-1</sup> en un barrido de potencial que va desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE

Otra consideración importante cuando analizamos las EAW es saber si las alteraciones de las ventanas pueden deberse no solo al daño del material sino también a la facilidad con la que uno de los iones metálicos pueda ser atrapado en la disolución por formación de complejos con cloruros o nitratos. Si nos referimos al indio, vemos que de acuerdo al diagrama de predominancia de especies<sup>78</sup> (anexo A.1 Pág. 137, Fig. 98), en un rango de pH entre 7 y 8, no hay una formación mayoritaria de complejos con los cloruros y prevalece el In(OH)<sub>3</sub>. En el caso del estaño, la especie presente en el electrodo es el Sn(IV), el cual según el diagrama de Pourbaix<sup>46</sup> (anexo A.2 Pág. 141 Fig. 100) a un pH entre 7 y 8 se encuentra como SnO<sub>2</sub> y no forma ninguna especie en disolución. Adicionalmente, la formación de complejos con nitratos no es importante en ninguno de los dos casos<sup>46,77,78</sup>. Todo esto nos permite descartar la influencia del electrolito soporte utilizado en el desarrollo del análisis de las ventanas de electroactividad<sup>50,83,84</sup>.

## 5.4. Comparación de las EAW en sentido catódico en ambos medios

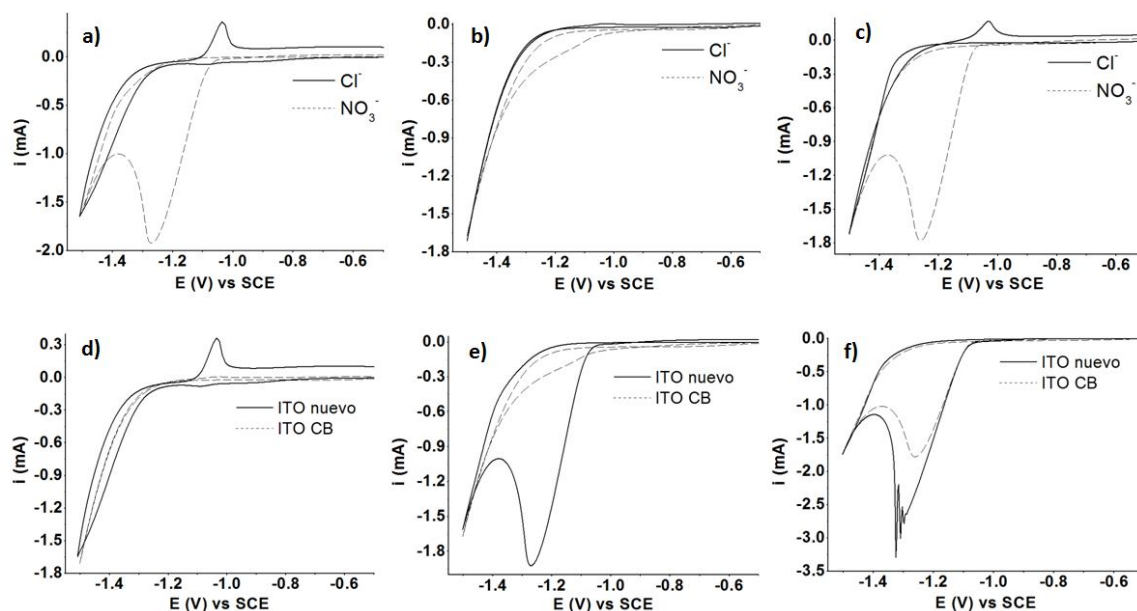
### 5.4.1. ITO nuevo e ITO recuperado con CB

En la Fig. 60 se contrasta la respuesta de las EAW de ITO nuevo e ITO CB tanto en cloruros como en nitratos cuando se realizó los barridos de potencial desde 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE.

Cada uno de los recuadros de esta figura implica las siguientes comparaciones: ITO nuevo ambos medios quinto ciclo (Fig. 60-a); ITO CB dos medios quinto ciclo (Fig. 60-b); ITO CB, ambos medios ciclo 20 (Fig. 60-c); ITO nuevo con ITO CB en  $\text{Cl}^-$  quinto ciclo (Fig. 60-d); ITO nuevo con ITO CB en  $\text{NO}_3^-$  quinto ciclo (Fig. 60-e); ITO nuevo con ITO CB en  $\text{NO}_3^-$  ciclo 20.

El valor de potencial y corriente en la barrera es similar independientemente del medio y del ciclo que se compare cuando la respuesta viene del mismo electrodo, lo que nos permite confirmar que, a este valor de potencial, se produce el mismo fenómeno que es la reducción de indio enmascarada con la reacción de evolución del hidrógeno.

Sin embargo, cuando se comparan los dos electrodos se puede observar que la respuesta tanto en medio de cloruros como nitratos varía dependiendo del ciclo que se mida. Al analizar la respuesta en cloruros, se puede apreciar que, durante el quinto ciclo en el ITO nuevo aparece el pico asignado a la oxidación de indio (-1.06 V/SCE), pero este es mucho más pequeño en el ITO CB. En medio de nitratos ocurre una situación similar, el pico debido a la reducción de nitratos (-1.3 V/SCE) es mucho más pronunciado para el ITO nuevo y la corriente en barrera que se alcanza durante el ciclo 20 es mayor en relación al ITO CB. Esto nos demuestra que el ITO nuevo cataliza fácilmente la reacción de oxidación de  $\text{In}^0$ , la reducción de  $\text{In(III)}$  a  $\text{In}^0$  en la barrera y la reducción de  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NO}_2^-$ .



**Fig. 60.** Comparación de las EAW en sentido catódico a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  desde un potencial de  $0.5 \text{ V/SCE}$  hasta  $-1.5 \text{ V/SCE}$ . En cada recuadro se compara a) ITO nuevo quinto ciclo ambos medios, b) ITO CB quinto ciclo dos medios, c) ITO CB ciclo 20 en cloruros y nitratos, d) ITO nuevo e ITO CB en  $\text{Cl}^-$  quinto ciclo, e) ITO nuevo e ITO CB en  $\text{NO}_3^-$  quinto ciclo y f) ITO nuevo e ITO CB en  $\text{NO}_3^-$  ciclo 20

### 5.4.2. ITO recuperado con PS

Las gráficas que se presentan a continuación corresponden a un barrido de potencial que parte de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE. En la Fig. 57-a se observa la respuesta del ITO PS obtenida para el ciclo 20 en ambos medios (cloruros y nitratos). Las Fig. 57-b y 57-c muestran la comparación en la señal obtenida para el ciclo 20 con ITO CB y con ITO PS en  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$  respectivamente.

Al evaluar las ventanas cuando se trabaja con ITO PS la respuesta es muy parecida al comparar los dos medios, siendo ligeramente mayor la corriente alcanzada en la barrera para el medio de nitratos. Como se indicó anteriormente al utilizar ITO PS no se aprecian los picos de oxidación de indio en medio de cloruros ni la reducción de nitratos. Adicionalmente, se vió que la corriente alcanzada en barrera para ambos medios es menor en comparación con el ITO PS y por lo tanto con el ITO nuevo, pese a que el valor de potencial de la barrera es el mismo.

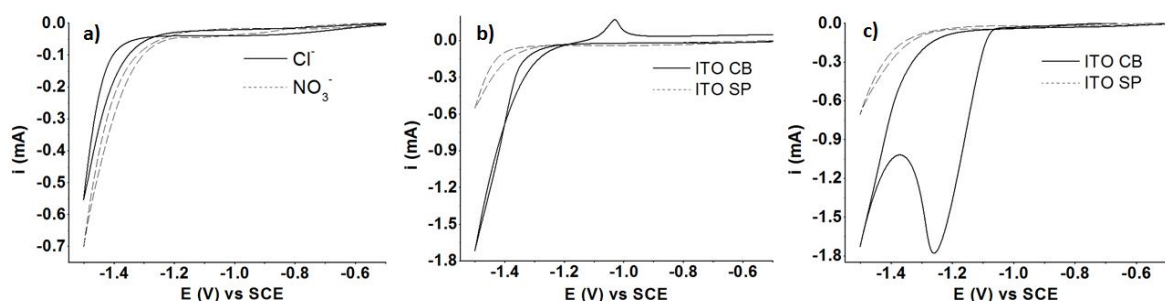


Fig. 61. Comparación del ciclo 20 en el estudio de las EAW en sentido catódico a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE. En cada recuadro se compara a) ITO PS en ambos medios, b) ITO CB e ITO PS en el medio de cloruros y c) ITO CB e ITO CB en el medio de nitratos

### 5.5. Comparación de las EAW de los tres electrodos en sentido anódico en ambos medios

Se comparó el ciclo 20 de un barrido de potencial que partió desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE en presencia de los dos medios utilizados para el análisis de las EAW. Lo que se pudo observar en medio de  $\text{Cl}^-$  es que la corriente que se alcanza en la barrera en el caso del ITO nuevo y en el ITO PS es prácticamente igual, pero disminuye drásticamente en el ITO CB. Una situación similar se aprecia cuando se compara las respuestas en medio de  $\text{NO}_3^-$ , la corriente más alta se alcanza con el ITO nuevo, seguido del ITO PS y finalmente el ITO CB.

Los electrodos de ITO nuevo e ITO PS pueden catalizar con mayor facilidad la reacción de oxidación del agua. Además, el ITO CB tiene una mayor disminución de la corriente en la barrera a lo largo de los 20 ciclos realizados y esto está asociado con una menor estabilidad del electrodo en ambos medios cuando se aplica un potencial anódico alto de forma repetitiva.

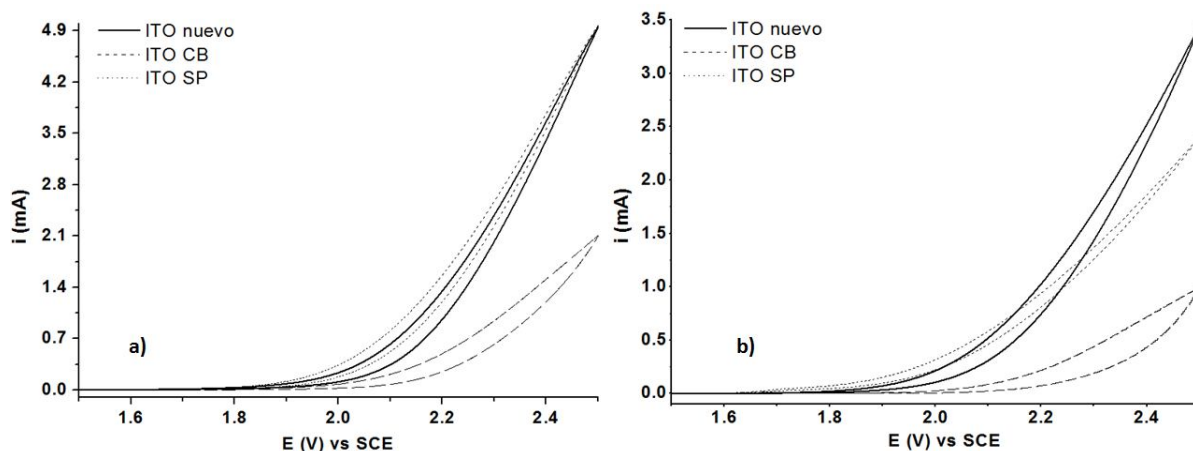


Fig. 62. Ciclo 20 de la EAW obtenida a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  con los tres electrodos utilizados en a) KCl 0.1 M y b)  $\text{KNO}_3$  0.1 M

## 5.6. Espectroscopía UV/VIS

De todos los electrodos utilizados en el análisis de las EAW se determinó los espectros tanto de absorbancia (no se muestran) como de transmitancia, antes y después del tratamiento electroquímico correspondiente. Los espectros tanto del ITO nuevo como del recuperado con CB no muestran cambios apreciables en los diferentes experimentos (Fig. 63 y 65). Sin embargo, cuando se mide el espectro de transmitancia luego de analizar la ventana catódica en KCl 0.1 M se puede ver que aunque no cambia la forma general de la señal hay una fuerte disminución del porcentaje de transmitancia (Fig. 63) provocada por el ennegrecimiento del electrodo debido a la presencia de  $\text{In}^\circ$ . Al contrario, para el caso del electrodo de ITO PS el espectro cambia su forma (Fig. 65) lo cual confirma la presencia de una película distinta a la de los otros dos electrodos.

A continuación se muestran todos los espectros obtenidos para los distintos electrodos de ITO: ITO N, ITO CB e ITO PS cuando se realiza: oxidación en nitratos (NO), oxidación en cloruros (CO), reducción en nitratos (NR) y reducción en cloruros (CR).

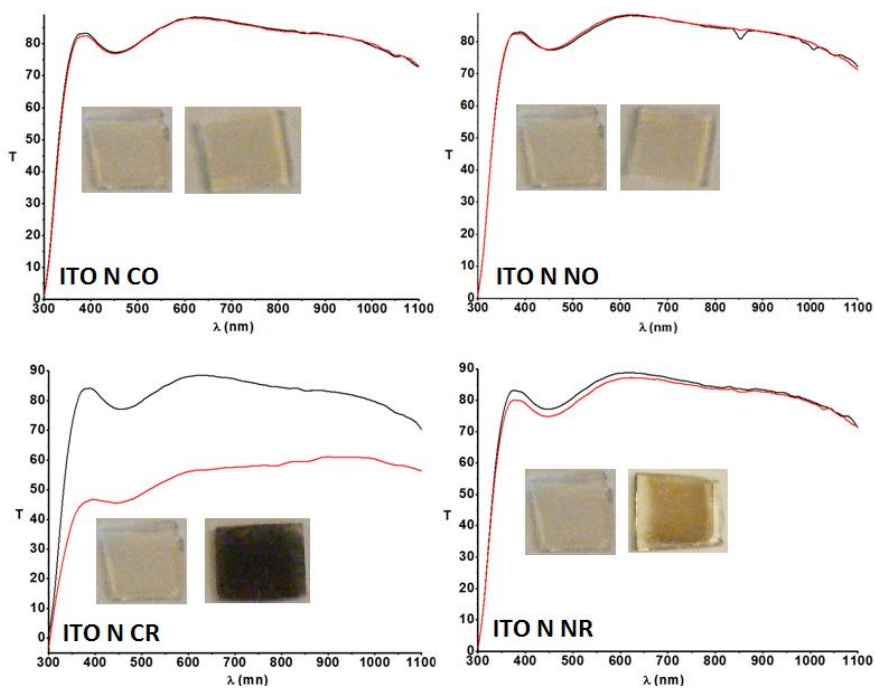


Fig. 63. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodos de ITO nuevo cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente

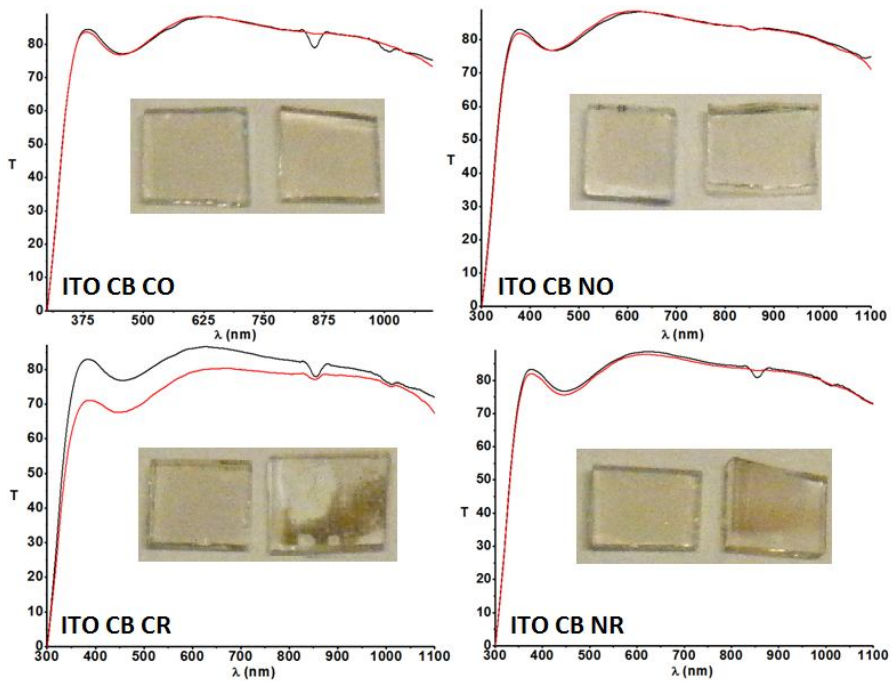


Fig. 64. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodos de ITO CB cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente

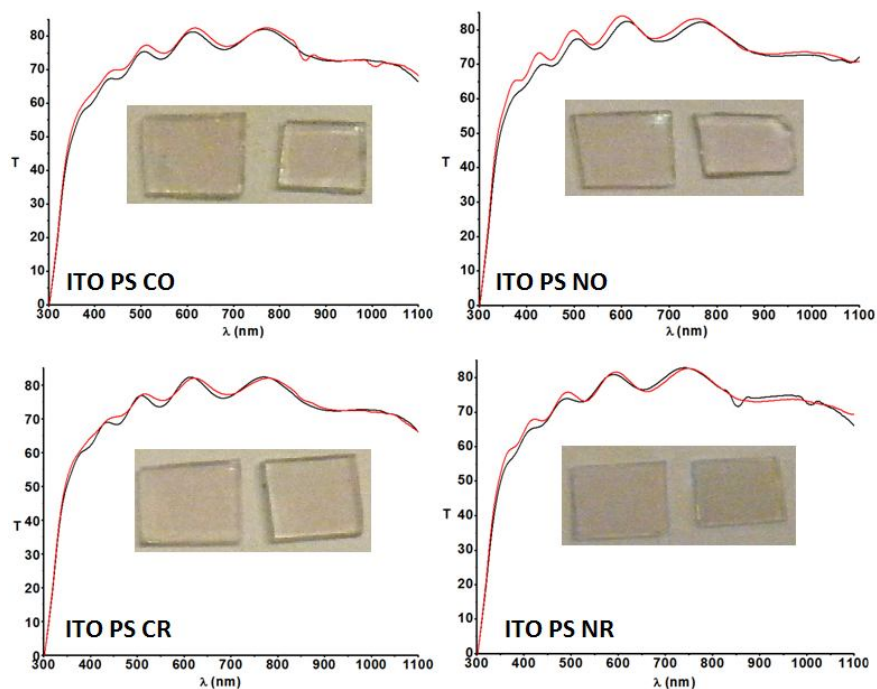


Fig. 65. Espectros de transmitancia obtenidos para el electrodo de electrodos de ITO PS cuando se analiza la EAW en los dos medios utilizados, en negro el espectro inicial y en rojo el espectro obtenido luego de realizar el tratamiento electroquímico correspondiente

El ITO recuperado con PS (Fig. 65) no presenta ningún cambio considerable al someterlo a un potencial anódico o catódico, pero al compararlo con el ITO nuevo vemos que el espectro cambia de uno prácticamente horizontal, con una sola ondulación a uno con fuertes oscilaciones. Este espectro del electrodo de ITO PS se asemeja claramente al espectro de transmitancia descrito en la literatura para el óxido de estaño<sup>85-87</sup> (Fig. 66).

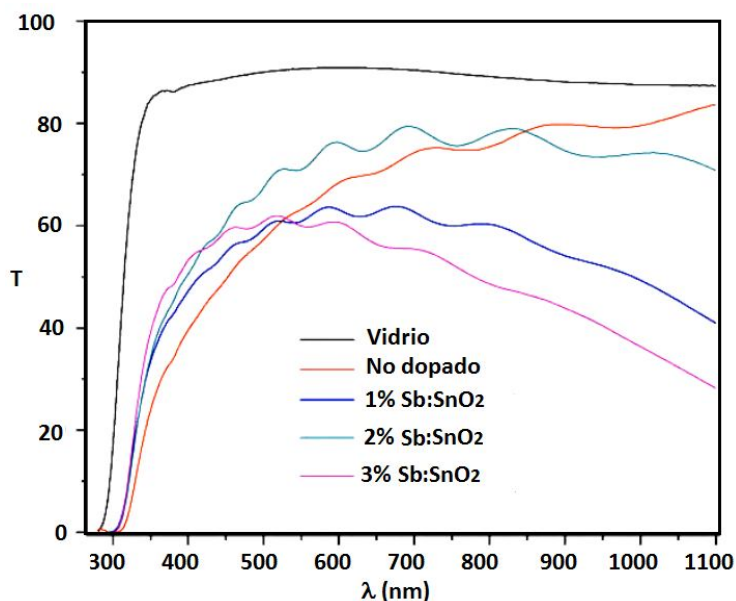


Fig. 66. Espectro de transmitancia obtenido por Babar *et al.*<sup>85</sup> para películas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Sb. La película dopada con 2% de Sb es comparable con el espectro obtenido para el ITO recuperado con PS



El espectro más parecido es el que corresponde a SnO<sub>2</sub> dopado con 2% de Sb por lo que se propone que el ITO recuperado con PS es en realidad un electrodo de SnO<sub>2</sub> con algún grado de dopado lo que le permite mantener una buena conductividad y alta transparencia.

A partir de los espectros de transmitancia calculamos la E<sub>0</sub> (banda óptica prohibida) utilizando las gráficas de Tauc (ecuación 1, Sec.2.1 Pág. 22). Asumimos que la película de los tres semiconductores es constante por lo que no se toma en cuenta este parámetro para el cálculo del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ). Encontramos que tanto el ITO nuevo como el ITO recuperado con CB tienen una banda prohibida muy cercana, mientras que el ITO PS tiene una banda ligeramente menor. De acuerdo con la literatura la E<sub>0</sub> del ITO se encuentra en  $\sim 3.8$  eV<sup>26,79,88</sup> mientras que el del SnO<sub>2</sub> está en  $\sim 3.6$  eV<sup>89,90</sup> lo cual se correlaciona con los resultados obtenidos a partir de la Fig. 65 y confirma que la película del ITO PS es distinta a la del electrodo de partida.

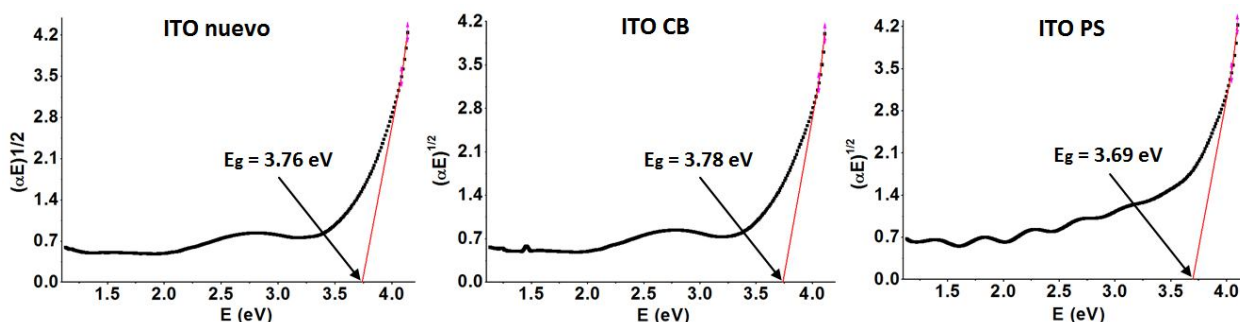


Fig. 67. Variación de  $(\alpha E)^{1/2}$  en función de la energía del fotón que incide sobre la muestra en lo que se conoce como gráfica de "Tauc" (tres electrodos).

## 5.7. Análisis por Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

El análisis mediante XPS implica la obtención de un espectro inicial conocido como "barrido amplio" en el cual se pueden identificar todos los elementos presentes, y todas las señales detectadas. En la Fig. 68 se presentan las señales características para un electrodo de ITO nuevo y se muestran las señales de los átomos de oxígeno, indio, estaño y carbono (presente en toda medición debido a contaminación inherente) tanto de los fotoelectrones (líneas punteadas) como de los electrones Auger (líneas continuas).

Las señales características más intensas para cada elemento son las que se utilizan posteriormente para la obtención de espectros de cada elemento en lo que se conoce como "barrido estrecho" (Fig. 69). Lo cual implica el establecimiento de límites en los que van a ser medidos cada uno de los elementos de interés que en nuestro caso son: el O 1s, el Sn 3d<sub>5/2</sub> y el In 3d<sub>5/2</sub> (señalados en la Fig. 68 por óvalos que los encierran).

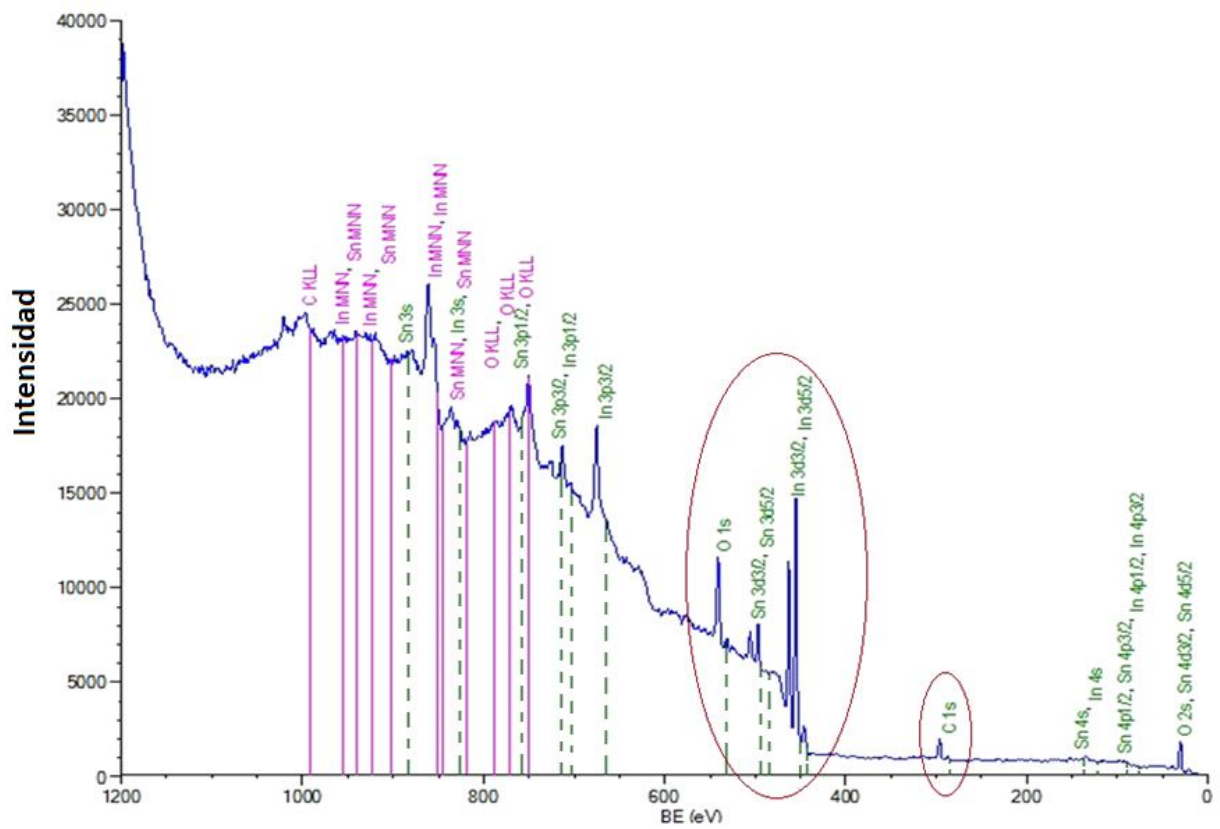


Fig. 68. Espectro amplio de XPS para la superficie del ITO nuevo

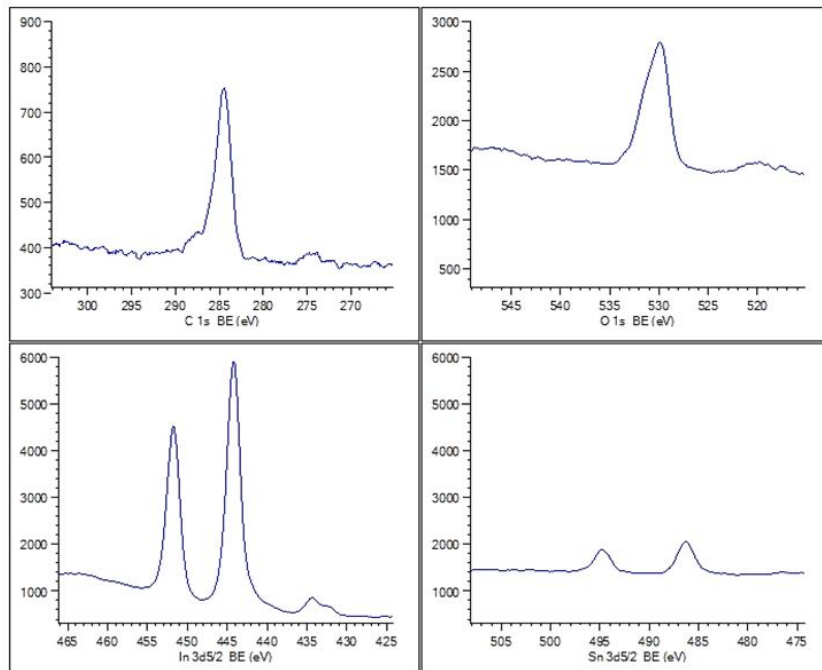


Fig. 69. Espectros estrechos de XPS de átomos de carbono (C 1s), oxígeno (O 1s), indio (In 3d5/2), y estaño (Sn 3d5/2) presentes en la superficie de un electrodo de ITO nuevo

### 5.7.1. Espectros de XPS de electrodos de ITO empleados en el estudio de las EAW en sentido anódico

#### 5.7.1.1. Oxígeno

Cuando aplicamos potenciales de oxidación sabemos que tanto el  $\text{In}^{3+}$  como el  $\text{Sn}^{4+}$  no pueden sufrir una oxidación ulterior, por lo que el único componente del ITO susceptible de sufrir oxidación es el oxígeno que conforma la red cristalina del semiconductor ( $O_{red}^{2-}$ ). De acuerdo al trabajo realizado por Kraft *et al.*, se dice que si la transferencia de carga a través de la interfase ITO electrolito es lenta, los enlaces In-O y Sn-O pueden romperse debido a la oxidación del  $O_{red}^{2-}$  de acuerdo a la siguiente reacción<sup>79</sup> (35):



El  $O_{red}$  representa un oxígeno reducido atrapado en la red cristalina y es un intermediario a través del cual se libera el oxígeno (36):



Al emplear un medio acuoso se puede formar hidróxido de indio cuando se produce una hidrólisis completa de acuerdo a la reacción (37); o bien oxihidróxidos como lo indica la reacción (38) cuando la hidrólisis es incompleta.



Analizando el diagrama de Pourbaix del indio<sup>50</sup> (anexo A.1 Pág.138, Fig. 99) se puede ver que a un pH entre 7 y 8 con un potencial mayor de 2 V/NHE (según el diagrama) hay una predominancia de la especie  $\text{InOH}^{2+}$ . Esto indica que la hidrólisis del indio está favorecida bajo las condiciones de trabajo.

En el caso del ITO nuevo efectuamos una sola medición antes de cualquier análisis (un solo ITO nuevo para comparar todas las demás mediciones), mientras que para los otros dos electrodos (CB y PS) realizamos la medición antes y después del tratamiento electroquímico utilizando el mismo electrodo. A manera de ejemplo, se presentan tres espectros acotados de oxígeno obtenidos con cada uno de los electrodos utilizados (Fig. 70).

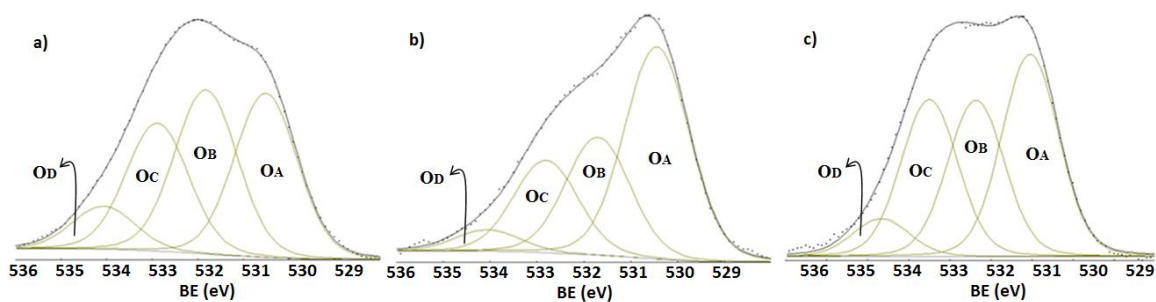


Fig. 70. Espectros de XPS para el O 1s en a) ITO N después de la oxidación en nitratos, b) ITO CB inicial y c) ITO PS inicial

En los electrodos de ITO nuevo y recuperado con CB (Tabla 11 y 12) vemos que los resultados son concordantes. Después del barrido anódico la cantidad de  $O_2$  asignado a la formación de óxidos disminuye debido a la oxidación del  $O_{red}^{2-}$  lo cual provoca que la red se vaya degradando. La cantidad de defectos en red cristalina aumenta debido a la pérdida de oxígeno, mientras que la cantidad de hidróxidos crece porque al liberarse los oxígenos de la red cristalina dejan expuesto al  $In^{3+}$  en un medio acuoso con el cual pueden reaccionar. Sin embargo, en ambos casos la oxidación en nitratos provoca un cambio más fuerte en la composición del electrodo, lo cual se relaciona con la rápida pasivación observada tanto en los electrodos de ITO nuevo como en los recuperados con CB cuando se aplican valores de potencial de oxidación altos (Fig.52 y 55). Este resultado reafirma que las reacciones electroquímicas en medio de  $Cl^-$  y  $NO_3^-$  no son las mismas como se mencionó en la Sec. 5.3.1.2 Pág. 86.

Tabla 11 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación

Electrodo		Inicial	ITO N CO	ITO N NO
$O_2$	Designación	%	%	%
	$O_A$ (óxidos)	49.65	32.84	21.22
	$O_B$ (defectos en la red)	24.63	32.91	26.19
	$O_C$ (hidróxidos)	19.36	25.63	39.24
	$O_D$ (corrección)	6.36	8.62	13.35

Tabla 12 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de oxidación

Electrodo		Inicial	ITO CB CO	Inicial	ITO CB NO
$O_2$	Designación	%	%	%	%
	$O_A$ (óxidos)	47.81	33.70	21.41	16.27
	$O_B$ (defectos en la red)	26.58	36.61	24.81	21.92
	$O_C$ (hidróxidos)	20.78	24.17	41.03	46.52
	$O_D$ (corrección)	4.83	5.52	12.75	15.29

Para el caso del electrodo de ITO recuperado con PS (Tabla 13), vemos que los resultados varían dependiendo del medio; en el caso de nitratos hay disminución del oxígeno asignado a la formación de óxidos, detrimento en el porcentaje de defectos y aumento en la cantidad de hidróxidos. Para los cloruros la oxidación es menos agresiva ya que hay un crecimiento en la cantidad de óxidos, se mantiene el porcentaje de defectos y baja la cantidad de hidróxidos.

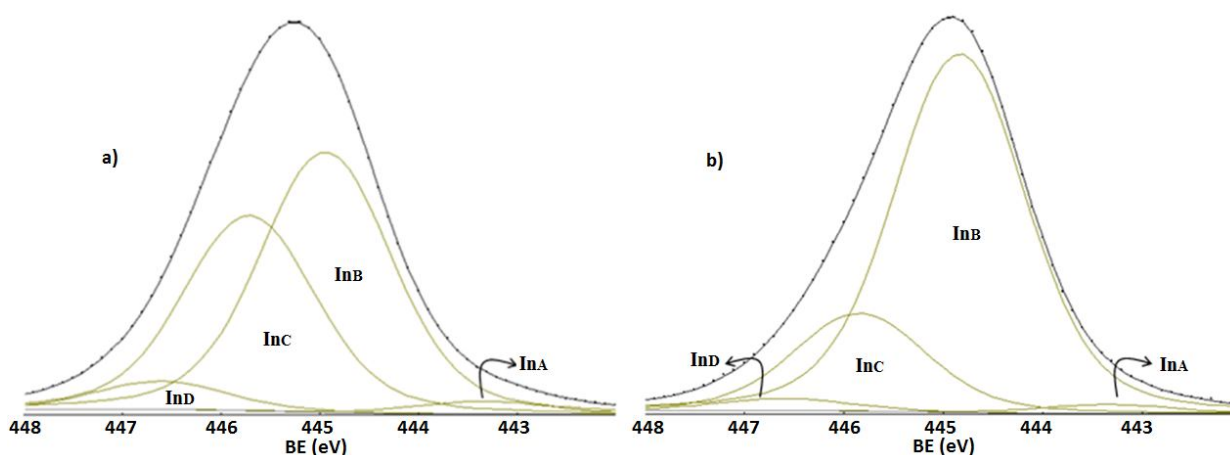
**Tabla 13 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de oxidación**

Electrodo		Inicial	ITO PS CO	Inicial	ITO PS NO
Designación		%	%	%	%
O <sub>2</sub>	O <sub>A</sub> (óxidos)	33.29	41.75	9.89	7.73
	O <sub>B</sub> (defectos)	18.59	18.36	56.47	25.33
	O <sub>C</sub> (hidróxidos)	33.04	27.42	27.98	51.77
	O <sub>D</sub> (corrección)	15.08	12.47	5.66	15.17

### 5.7.1.2. Indio

De acuerdo con los datos obtenidos a partir de los espectros estrechos para el indio, vemos que la segunda señal asignada al In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye por la pérdida de oxígeno de la red cristalina y la tercera señal debida a la formación de oxihidróxidos e hidróxidos [InOOH o In(OH)<sub>3</sub>] aumenta debido al contacto del In<sup>3+</sup> y el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el agua.

A manera de ejemplo se presenta en la Fig. 71 los espectros de XPS obtenidos para el indio cuando se emplearon electrodos de ITO nuevo y recuperados con CB además, los resultados para estos dos electrodos se detallan en las Tablas 14 y 15.



**Fig. 71. Espectros de XPS para el In3d<sub>5/2</sub> en a) ITO N después de la oxidación en nitratos y b) ITO CB después de la oxidación en cloruros**

**Tabla 14 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación**

Electrodo		Inicial	ITO N CO	ITO N NO
In	Designación	%	%	%
	In <sub>A</sub> (In <sup>o</sup> )	0.49	2.52	2.65
	In <sub>B</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	81.52	61.99	52.39
	In <sub>C</sub> (hidróxidos)	16.08	31.74	39.28
	In <sub>D</sub> (corrección)	1.91	3.75	5.68

**Tabla 15 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO recuperado con CB antes y después de analizar la ventana de oxidación**

Electrodo		Inicial	ITO CB CO	Inicial	ITO CB NO
In	Designación	%	%	%	%
	In <sub>A</sub> (In <sup>o</sup> )	1.88	2.01	1.69	3.95
	In <sub>B</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	75.11	64.23	74.09	57.16
	In <sub>C</sub> (hidróxidos)	20.46	31.75	21.63	32.98
	In <sub>D</sub> (corrección)	2.55	2.01	2.59	5.91

Si comparamos los espectros amplios obtenidos a partir de XPS entre los tres electrodos analizados, podemos notar que la respuesta obtenida para el ITO nuevo y para el recuperado con CB es similar (no se muestra), pero en el caso del electrodo recuperado con PS vemos que la señal del In no aparece en ninguno de los cuatro electrodos analizados (Fig. 72). Esto nos indica que la oxidación provocada con PS es muy fuerte y llega a desprender el indio de la superficie del semiconductor debido principalmente al bajo valor del pH de la disolución piraña.

Estos resultados están en concordancia con los estudios de las EAW. Primero, el pico correspondiente a la formación de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está ausente en los electrodos de ITO PS cuando se estudia la ventana catódica en cloruros (Sec. 5.2.3.1 Pág. 77, Fig.43). Segundo, tampoco se observa el pico de reducción de nitratos (Sec.5.3.3.1 Pág. 89 Fig.56), confirmando que esta reacción depende de la presencia del In<sup>o</sup> y se cataliza por la generación de este metal en la barrera catódica. Para comprobar estos resultados, se llevó a cabo un experimento de EDS que se detalla en la Sec. 5.8 Pág.109.

Además, de acuerdo con la literatura se sabe que el indio se puede recuperar de películas de ITO por la acción de ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en varias concentraciones<sup>1,9,11</sup> (información detallada en el anexo A.1 Pág.135) y según el trabajo de Li Xuan-hai *et al.*<sup>3</sup> se logra la recuperación del 90% de indio a partir de ZnO por la acción de una disolución que combina H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5.1 M con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0.5 mL g<sup>-1</sup>, esta mezcla utiliza los mismos componentes que la disolución piraña empleada en la recuperación de estos electrodos y por lo tanto en nuestro caso es muy factible que se libere el indio de las películas de ITO.

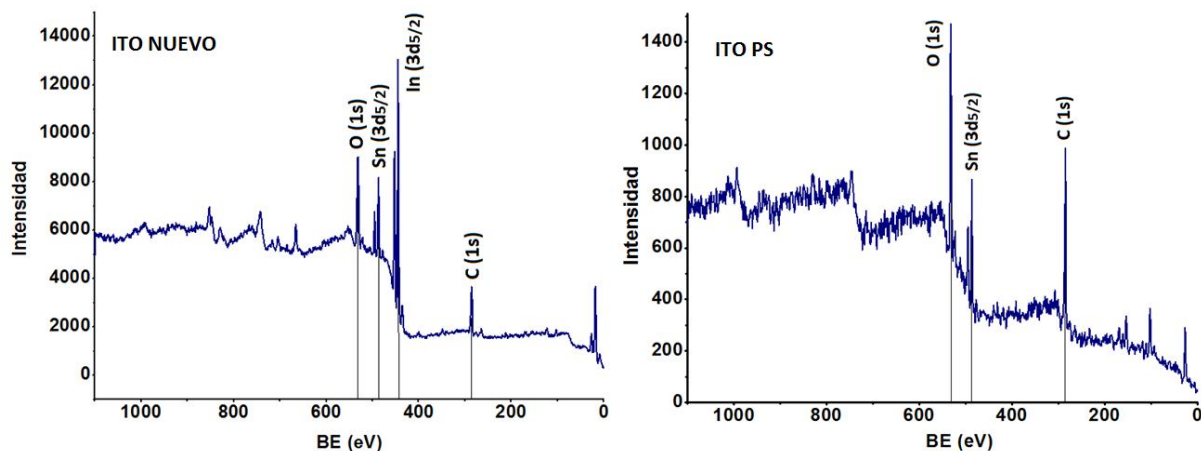


Fig. 72. Espectros de XPS amplios, a la izquierda para ITO nuevo y a la derecha para electrodos recuperados con PS

En el proceso de oxidación con PS el  $\text{In}^{3+}$  pasa a la disolución mientras que el  $\text{Sn}^{4+}$  permanece como  $\text{SnO}_2$  como lo indican los diagramas de Pourbaix<sup>50</sup> (ver anexos A.1 Pág. 138, Fig. 99 y A.2 Pág. 141, Fig. 100). En la superficie del electrodo los cristales de  $\text{SnO}_2$  generados cubren la mayor parte de la superficie y producen elevada rugosidad (mayor área superficial) y mantienen sus propiedades semiconductoras<sup>79</sup>. Esto nos indica que la limpieza mediante la disolución piraña deja una capa de  $\text{SnO}_2$  pero libera todo el indio en la película. Por ello las propiedades electroquímicas y ópticas cambian completamente respecto a los otros electrodos pero la conductividad es suficiente para generar señal electroquímica. Además, se sabe que los hidróxidos de estaño son especies inestables y su deshidratación para formar los óxidos correspondientes es rápidamente favorecida mientras que la hidratación de un óxido es termodinámicamente improbable<sup>91</sup> (ver anexo A.2 Pág. 140).

### 5.7.1.3. Estaño

En el caso del estaño se muestran algunos espectros estrechos de XPS a manera de ejemplo en Fig. 73. Después del proceso de oxidación en el electrodo de ITO nuevo hay un detrimento de la cantidad de estaño asignada al  $\text{SnO}_2$  y un aumento de la señal de estaño presente en las especies Sn-OH (Tabla 16).

Para el ITO recuperado con CB la respuesta se modifica de acuerdo al medio (Tabla 17), sin embargo, en cualquiera de estos dos casos (ITO nuevo y recuperado con CB) cualquier modificación en el estaño no va a afectar significativamente el arreglo del material ya que el componente mayoritario en su estructura es el óxido de indio.

Finalmente, en el ITO recuperado con PS se produjo un aumento de la cantidad de Sn asignada a la formación de óxido y disminución en la cantidad de estaño utilizado para la formación de hidróxidos (Tabla 18). No obstante, la oxidación electroquímica en cualquiera de los medios empleados provoca una variación menor de los porcentajes de las especies en relación a los otros dos electrodos utilizados. Esto nos demuestra que las especies de estaño generadas en la oxidación con PS son mucho más estables frente a una oxidación electroquímica a potenciales elevados.

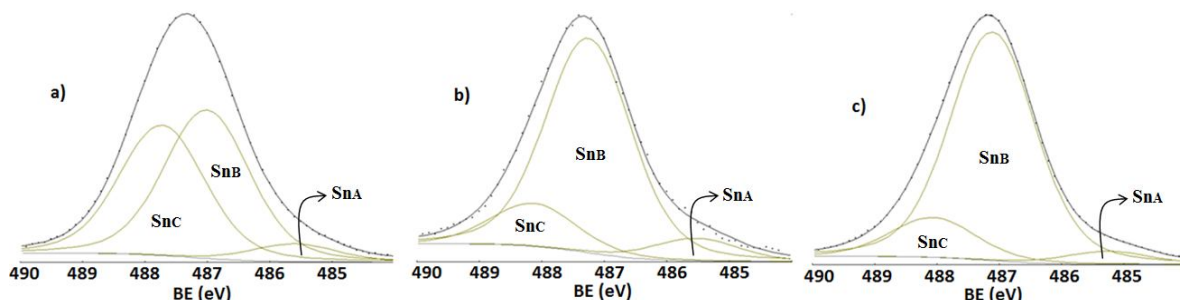


Fig. 73. Espectros de XPS del Sn<sub>3d5/2</sub> obtenidos para a) ITO nuevo luego de la oxidación en cloruros, b) ITO CB después de la oxidación en nitratos y c) ITO PS inicial

Tabla 16 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de oxidación

Electrodo		Inicial	ITO N CO	ITO N NO
Sn	Designación	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	5.13	5.96	4.85
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	63.88	50.03	50.38
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	30.99	44.01	44.77

Tabla 17 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de oxidación

Electrodo		Inicial	ITO CB CO	Inicial	ITO CB NO
Sn	Designación	%	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	2.66	4.42	4.07	8.04
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	69.11	76.31	80.18	76.69
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	28.23	19.27	15.75	15.27

Tabla 18 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de oxidación

Electrodo		Inicial	ITO PS CO	Inicial	ITO PS NO
Sn	Designación	%	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	3.93	4.47	6.88	4.91
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	82.62	84.56	72.19	75.19
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	13.45	10.97	20.93	19.90



### 5.7.2. Espectros de XPS de electrodos de ITO empleados en el estudio de las EAW en sentido catódico

Los resultados obtenidos al analizar las ventanas en sentido catódico muestran cambios que se explican en función de la reducción del In<sup>o</sup>, como lo explica Gao *et al.*<sup>27</sup>, por un lado, el In(III) en los límites intergranulares o en los defectos poseen una energía más elevada, lo que provoca que en la superficie del ITO se produzca la ruptura de los enlaces con O<sup>2-</sup> y la posterior integración del In<sup>3+</sup> a la doble capa eléctrica en la interfase película-disolución. Adicionalmente, durante la polarización catódica, los átomos de In<sup>3+</sup> se reducen a In<sup>o</sup> el cual se mantienen en la superficie del ITO y pueden cristalizar en forma de partículas que cubren la superficie<sup>27</sup>. De acuerdo al diagrama de Pourbaix<sup>50</sup> la formación de In<sup>o</sup> (anexo A1 Pág.138, Fig. 99) en un pH entre 7 y 8 bajo un potencial de -1.5V/NHE esta favorecida. Un hecho visual que evidencia este fenómeno es el oscurecimiento de la superficie de los electrodos cuando los llevamos hacia la ventana catódica y los cambios observados en los espectros UV/VIS, especialmente en medio de cloruros tanto para el ITO nuevo como para el recuperado con CB (Sec.5.6 Pág. 96 Fig. 63 y 64).

Los espectros tanto de O (1s), In (3d<sub>5/2</sub>) y Sn (3d<sub>5/2</sub>) son similares a los mostrados anteriormente, por lo que no se exponen para este caso.

#### 5.7.2.1. Oxígeno

Los resultados obtenidos a partir de espectros de XPS para el oxígeno en muestras de ITO nuevo (Tabla 19) muestran que hay un detrimento de la cantidad de oxígeno asignada a la formación de óxidos, por el daño en la estructura de la red cristalina debido a la reducción del indio. La segunda señal debida a los oxígenos presentes en sitios de imperfecciones aumenta o disminuye (debido al daño de la red cristalina) y la cantidad de hidróxidos aumenta ya que como se mencionó anteriormente el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que puede quedar expuesto puede reaccionar con el agua (ecuaciones 37 y 38). Para simbolizar la reducción se usará la siguiente representación: reducción cloruros RC y reducción nitratos RN.

**Tabla 19 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO N CR	ITO N NR
O <sub>2</sub>	Designación	%	%	%
	O <sub>A</sub> (óxidos)	49.65	24.93	36.93
	O <sub>B</sub> (defectos)	24.63	32.33	32.46
	O <sub>C</sub> (hidróxidos)	19.36	34.20	21.97
	O <sub>D</sub> (corrección)	6.36	8.54	8.64

En el caso del electrodo recuperado con CB (Tabla 20) hay un detrimento del porcentaje de óxidos superficiales así como de los oxígenos situados en imperfecciones de la red cristalina y aumento en la cantidad de hidróxidos.

**Tabla 20 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO CB CR	Inicial	ITO CB NR
O <sub>2</sub>	Designación	%	%	%	%
	O <sub>A</sub> (óxidos)	37.33	4.17	37.14	16.58
	O <sub>B</sub> (defectos)	27.93	13.52	25.42	18.39
	O <sub>C</sub> (hidróxidos)	26.70	64.28	28.29	50.11
	O <sub>D</sub> (corrección)	8.03	18.03	9.15	14.92

Cuando el electrodo recuperado con PS es sometido a una reducción en nitratos presenta un comportamiento distinto (Tabla 21), especialmente en la primera señal donde el porcentaje de las especies depende del medio, sin embargo, vemos que los valores no se modifican de manera importante como en los otros electrodos, por lo que podemos decir que este electrodo es más estable en este medio. Cabe recordar que en este electrodo ya no se encuentra presente el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y solo tenemos una capa de SnO<sub>2</sub>, por lo que se puede proponer que este óxido es menos reactivo en relación al In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 21 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del oxígeno en el ITO PS antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO PS CR	Inicial	ITO PS NR
O <sub>2</sub>	Designación	%	%	%	%
	O <sub>A</sub> (óxidos)	32.39	11.63	35.46	36.56
	O <sub>B</sub> (defectos)	29.23	19.51	24.76	28.26
	O <sub>C</sub> (hidróxidos)	26.46	33.52	31.79	28.37
	O <sub>D</sub> (corrección)	11.92	35.34	7.99	6.81

### 5.7.2.2. Indio

En el caso del indio, cuando se estudia electrodos de ITO nuevo (Tabla 22) y tratados con CB (Tabla 23) existe un aumento de la concentración de indio metálico, una disminución del In asignado a la formación de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un crecimiento del indio asignado a la formación de hidróxidos.

**Tabla 22 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO N CR	ITO N NR
In	Designación	%	%	%
	In <sub>A</sub> (In <sup>o</sup> )	0.49	3.49	2.09
	In <sub>B</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	81.52	41.58	68.43
	In <sub>C</sub> (hidróxidos)	16.08	48.60	25.91
	In <sub>D</sub> (corrección)	1.91	6.33	3.57

**Tabla 23 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del indio en el ITO CB antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO CB CR	Inicial	ITO CB NR
In	Designación	%	%	%	%
	In <sub>A</sub> (In <sup>o</sup> )	2.71	18.40	1.75	2.03
	In <sub>B</sub> (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	73.56	48.18	72.55	56.97
	In <sub>C</sub> (hidróxidos)	20.35	30.52	22.88	33.08
	In <sub>D</sub> (corrección)	3.38	2.90	2.82	7.92

Por lo tanto, se concluye diciendo que, la reducción del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y posterior oxidación del In<sup>o</sup> no es 100% reversible. Terminan por lo tanto, acumulándose partículas de In<sup>o</sup> que no se oxidan y su presencia es detectada en las muestras analizadas con XPS que provocan además, el ennegrecimiento del electrodo.

Al comparar la cantidad de In<sup>o</sup> que hay después del tratamiento catódico en electrodos de ITO nuevo e ITO CB notamos que el medio de cloruros favorece el aumento de In<sup>o</sup>. Lo anterior es debido a que estos electrodos fueron sometidos en ambos medios a un valor de potencial en barrera de -1.5 V/SCE pero en el medio de nitratos existe una reacción paralela que consume una cantidad de carga que es la reducción de nitratos. Esta reacción evita que se reduzca el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en grandes proporciones y solo hay un ligero aumento de In<sup>o</sup> en la interfase. Mientras mayor es la cantidad de In<sup>o</sup> más rápida es la reacción de reducción de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Sec. 5.3.1.1 Pág. 82, Fig.48).

### 5.7.2.3. Estaño

Refiriéndonos al ITO nuevo (Tabla 24) y recuperado con CB (Tabla 25) para el caso del estaño se produce una disminución en la concentración de Sn asignado a la formación de SnO<sub>2</sub> pero en el electrodo recuperado con PS (Tabla 26) hay un aumento de este valor. Mientras que la segunda señal del estaño asignada a la formación de especies Sn-OH puede aumentar o disminuir dependiendo el medio y del electrodo. En general, se puede decir que los electrodos tratados con

PS presentan una variación menor en los porcentajes de las diferentes especies del Sn, confirmando que este electrodo es electroquímicamente más estable.

**Tabla 24 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO nuevo antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO N CR	ITO N NR
Sn	Designación	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	5.13	7.37	2.91
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	63.88	53.24	67.18
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	30.99	39.39	29.91

**Tabla 25 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO recuperado con CB antes y después de analizar la ventana de reducción**

Electrodo		Inicial	ITO CB CR	Inicial	ITO CB NR
Sn	Designación	%	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	1.85	32.48	4.73	5.60
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	68.75	59.95	77.23	63.25
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	29.40	7.57	18.04	31.15

**Tabla 26 Resultados obtenidos a partir de los espectros de XPS para el caso del estaño en el ITO recuperado con PS antes y después de analizar la ventana de reducción**

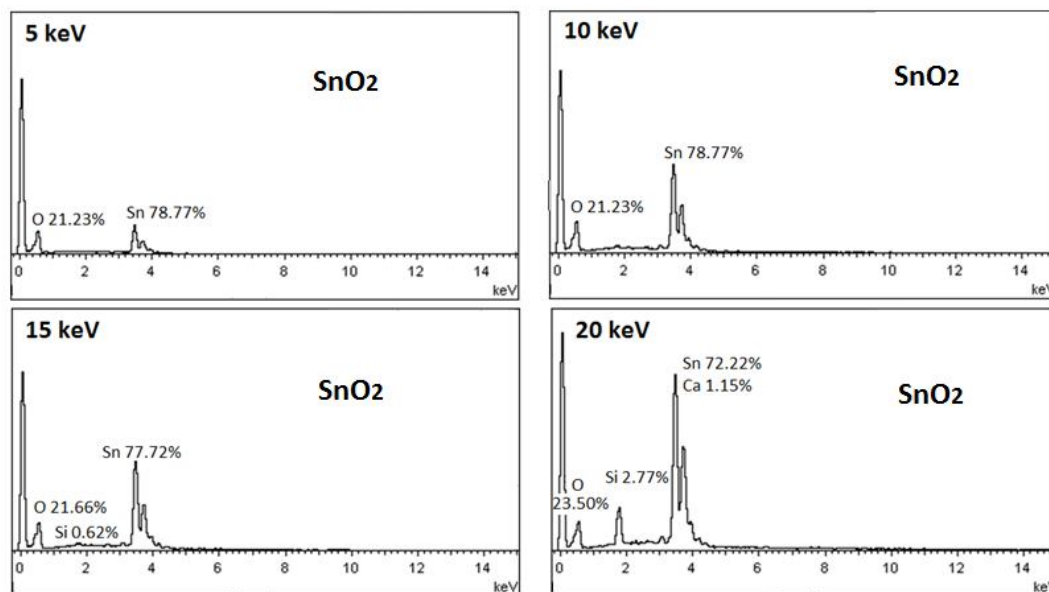
Electrodo		Inicial	ITO PS CR	Inicial	ITO PS NR
Sn	Designación	%	%	%	%
	Sn <sub>A</sub> (corrección)	4.57	4.10	4.36	4.27
	Sn <sub>B</sub> (SnO <sub>2</sub> )	81.29	84.40	83.45	85.05
	Sn <sub>C</sub> (Sn-OH)	14.14	11.50	12.19	10.68

### 5.8. Espectros EDS e imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Dado que el estudio por XPS mostró que los electrodos recuperados con PS no presentan el pico característico de indio se procedió a obtener espectros EDS que confirmen este resultado y analizar en profundidad el grado de pérdida de este metal.

Se cortaron electrodos tratados con PS de las mismas dimensiones que las manejadas para la técnica de XPS (5 mm x 5 mm). Se examinaron cuatro muestras, dos de las cuales no tenían ningún tratamiento electroquímico referente a la EAW (ITO PS1-ITO PS2), una que fue llevada a la barrera de oxidación en medio de nitratos (ITO PS NO) y una que se utilizó para evaluar la ventana de reducción en cloruros (ITO PS CR). En los cuatro casos el análisis de EDS se llevó a cabo utilizando electrones de varias energías, desde los 5 keV en donde vemos la superficie de los electrodos al igual que en el XPS y en valores más altos: 10, 15 y 20 keV, con el objetivo de rastrear al indio en capas más profundas.

Los resultados fueron los mismos para los cuatro electrodos, no hay ningún rastro de In incluso luego de atravesar toda la película de SnO<sub>2</sub>, que se evidencia en el hecho de que empieza aparecer el Si (Fig. 74). Aunque solo se muestra un espectro, para cada electrodo se obtuvieron datos con cada una de las energías de aceleración de los electrones en diferentes lugares y se confirmó la ausencia de In en los electrodos de ITO PS analizados.



**Fig. 74.** Espectros de EDS obtenidos para varios electrodos de ITO recuperados con PS el primero obtenido con una energía de 5 keV fue para ITO PS1, el segundo para una energía de 10 keV fue para el ITO PS2, el tercero que corresponde a una energía de 15 keV corresponde a un IPON y el último realizado a 20 keV es de un IPRC

Con el objetivo de comparar las respuestas de los tres electrodos, se realizó un EDS a 20 keV con los tres electrodos empleados: ITO nuevo, ITO recuperado con CB e ITO recuperado con PS. En la Fig. 75 se pueden apreciar las diferencias obtenidas en los picos de cada uno de los elementos y sobresale nuevamente la marcada diferencia en el espectro obtenido para el ITO PS con una ausencia de indio en la capa más profunda. Además, se obtuvieron imágenes con SEM de la

superficie de estos tres electrodos, las cuales se presentan en la Fig. 76. Lo que se observó es que claramente la superficie de ITO recuperado con PS es diferentes a los otros dos electrodos.

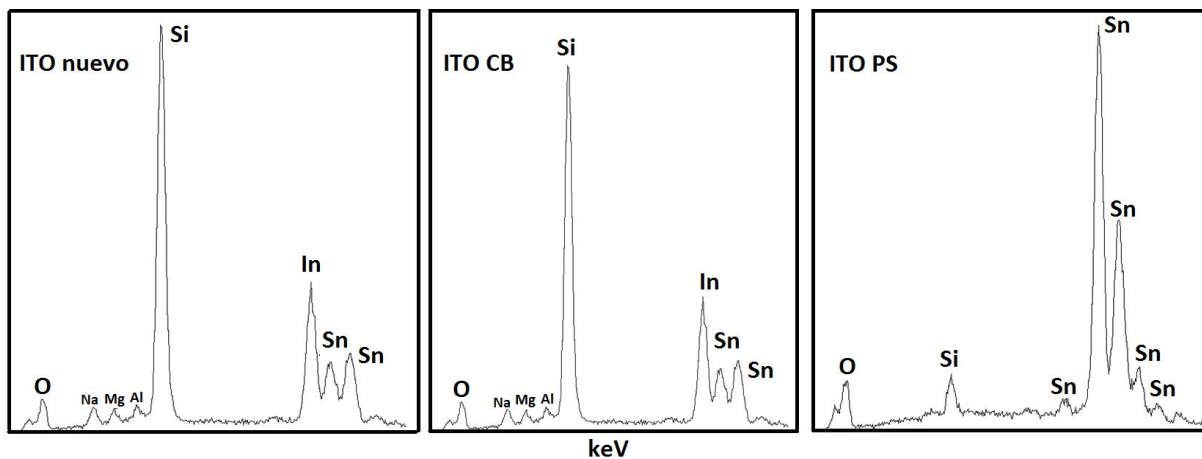


Fig. 75. EDS obtenido a 20 keV para los tres electrodos utilizados

La imagen obtenida para el electrodo tratado con PS es muy parecida a la obtenida por Assia *et al.*<sup>86</sup> en su fabricación de SnO<sub>2</sub> dopado con 0.92% de Sb y se presenta en la Fig. 77. Esto indica que los cristales de SnO<sub>2</sub> obtenidos generan una superficie con una mayor rugosidad en relación al ITO.

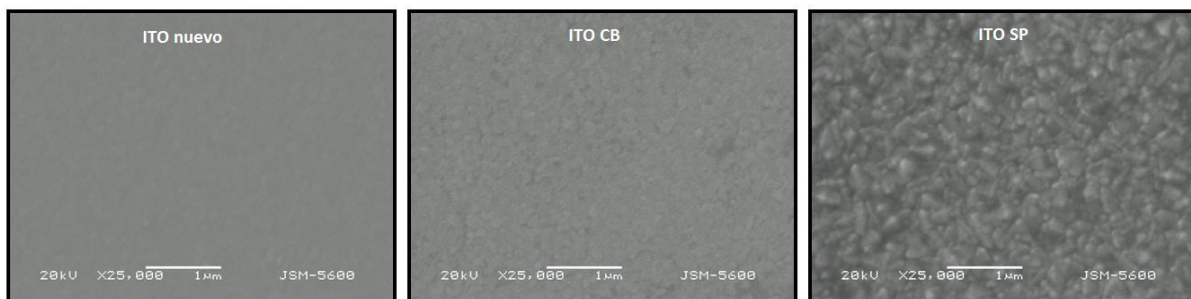


Fig. 76. Imágenes de SEM obtenidas para cada uno de los electrodos utilizados

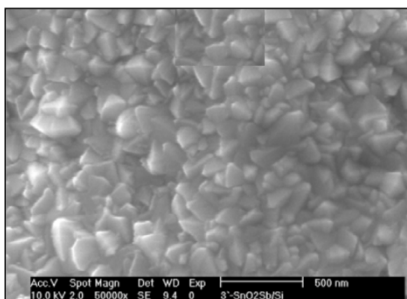


Fig. 77. Micrografía SEM de una película de SnO<sub>2</sub> (0.92% de Sb) depositada en un sustrato de silicón obtenida por Assia *et al.*<sup>86</sup>

## CAPÍTULO VI

### DEGRADACIÓN DE FENOL

#### 6.1. Estabilidad de los electrodos de ITO como ánodos en el medio de reacción

Antes de utilizar los electrodos en la degradación del fenol, era importante saber cómo los electrodos soportaban el paso de una determinada corriente cuando estaban sumergidos en NaCl 0.5 M. Con estos experimentos se determinó cuales electrodos pueden ser usados como ánodos y hasta que corriente se puede aplicar en la degradación de fenol.

La prueba de estabilidad se llevó a cabo en la celda de degradación de dos compartimentos (Sec.4.7 Pág. 59, Fig. 27), para lo cual se colocó en cada compartimento 11 mL de una disolución de NaCl 0.5 M. Como ánodo se colocó el electrodo de ITO que se quiere estudiar, cuidando que el área sumergida sea siempre de  $1.2 \text{ cm}^2$  y como cátodo una varilla de grafito de  $1.3 \text{ cm}^2$ . Utilizando el galvanostato se aplicó las siguientes densidades de corriente: 0.4, 0.8, 2.5, 5.8, 8.3, 9.2 y  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Se midió el potencial en cada compartimento y el de la celda con la ayuda de un voltímetro cada 5 min hasta completar una hora de medición. Los potenciales de cada compartimento se miden en relación a un electrodo de Ag/AgCl.

Cuando se desarrolló el experimento con un electrodo de ITO nuevo, se pudo obtener la medición durante 60 min a  $0.4$  y  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  pero solo durante 20 min a  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  luego de los cuales hay un aumento vertiginoso del potencial que provoca el daño del electrodo. En la Fig. 78 se detallan los potenciales alcanzados con cada una de las corrientes aplicadas. Adicionalmente, una característica importante en relación al daño del electrodo es que hay una pérdida de la conductividad en la interfase electrolito/atmósfera/electrodo y es en ésta porción donde la película de ITO se desprende del electrodo como se puede ver en el inserto de la Fig. 78. Si medimos la resistencia en la parte sumergida vemos que esta se encuentra entre 25 a  $30 \Omega$ , mismo valor medido antes de realizar el experimento.

Cuando se realizó el mismo experimento con un ITO recuperado con CB vemos un comportamiento similar (datos no mostrados). Este electrodo soportó corrientes de  $0.4$  y  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  por 60 min pero solo por 5 min una de  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$ , igualmente, el daño del electrodo se centra en la interfase electrolito/atmósfera/electrodo. Este daño pareciera ser consecuencia del oxígeno del aire pero un estudio a profundidad no está contemplado en los objetivos de esta tesis.

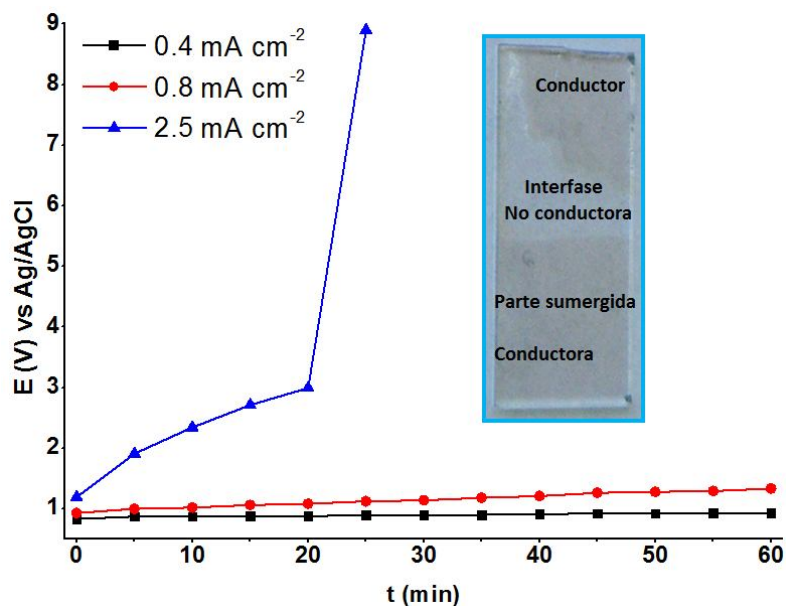


Fig. 78. Seguimiento del potencial alcanzado por un ITO nuevo cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos en medio de NaCl 0.5 M. Además se muestra la fotografía de un ITO nuevo que ha sufrido daño en la interfase cuando se aplicó una corriente de 3 mA por 20 min

A continuación se repitió el mismo experimento con un ITO recuperado con PS (que en realidad es un electrodo de SnO<sub>2</sub>), obtenemos un comportamiento totalmente diferente, ya que este electrodo soportó prácticamente todas las corrientes aplicadas sin llegar a dañarse. En la Fig. 79 se presentan los resultados obtenidos al representar el promedio del potencial alcanzado durante la medición (60 min) en función de la densidad de corriente aplicada (0.4, 0.8, 2.5, 4.2, 5.8, 8.3, 9.2 y 10 mA cm<sup>-2</sup>). Los resultados permitieron determinar que la densidad de corriente máxima de trabajo con el ITO PS es de 8.3 mA cm<sup>-2</sup>. Cuando se aplica una densidad de corriente de 9.2 mA cm<sup>-2</sup> el potencial empieza a aumentar de manera más acelerada pese a que se pudo completar las mediciones realizadas durante toda la hora, pero a 10 mA cm<sup>-2</sup> solo se pudo realizar una medición a los 5 min antes de que el electrodo se dañe.

A diferencia de lo que ocurre con los otros dos electrodos el daño de un electrodo de ITO PS en altos valores de corriente ocurre en la parte que está sumergido en la disolución de NaCl y se puede apreciar que existe un desprendimiento de la película a lo largo de toda el área de trabajo. El valor de potencial del ánodo (ITO PS) cuando empleamos densidades de corriente entre 1 y 9 mA cm<sup>-2</sup>, se encuentre entre 2 y 3 V vs Ag/AgCl, región en donde es factible generar la oxidación de H<sub>2</sub>O a ·OH y provocar la electro-incineración del fenol.



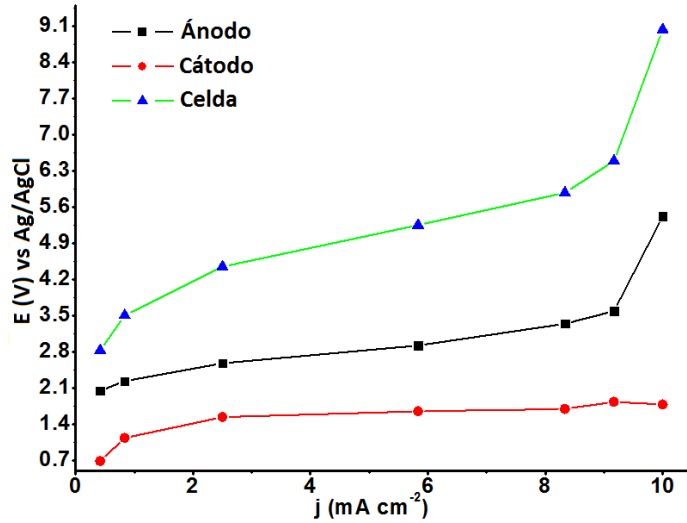


Fig. 79. Evolución del potencial en función de la densidad de corriente aplicada para el ITO PS cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de 1.3 cm<sup>2</sup> en medio de NaCl 0.5 M. Los valores se obtuvieron a partir del promedio de las mediciones realizadas en una hora

En función de los resultados obtenidos en estas pruebas, solo se emplearon para los experimentos de degradación ITO PS (SnO<sub>2</sub>). Como se verá más adelante la oxidación del fenol es más efectiva en medio alcalino, por lo que se realizó un nuevo experimento de estabilidad del electrodo ITO PS pero en NaCl 0.5 M con un pH entre 12 y 13 mediante la adición de granallas de NaOH. Los resultados obtenidos al aplicar densidades de corrientes de 0.4, 0.8, 2.5, 5.8 y 8.3 mA cm<sup>-2</sup> sobre un ánodo de PS (1.2 cm<sup>2</sup>) se muestran en la Fig. 80. El electrodo no sufre daño y se alcanzan potenciales anódicos entre 1.25 a 2 V vs Ag/AgCl lo que nos indica que a valores altos de densidad de corriente y con un elevado pH podríamos degradar el fenol.

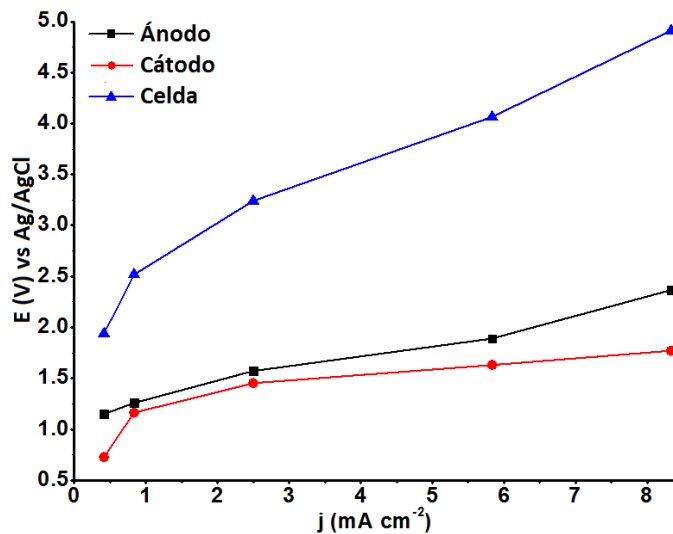


Fig. 80. Evolución del potencial en función de la densidad de corriente aplicada para un electrodo de ITO PS cuando actúa como ánodo en una celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de 1.3 cm<sup>2</sup> en medio de NaCl 0.5 M y fijando el pH entre 12 y 13 con una granalla de NaOH

Adicionalmente, para confirmar que el electrodo de ITO PS no sufre daño durante la electrólisis se midió el espectro de absorbancia después de los 60 min de electrólisis con cada una de los valores de densidad de corriente aplicados. En la Fig.81 se puede ver la reproducibilidad del espectro después de todas las mediciones, con lo cual se asevera que la integridad del electrodo no ha sido afectada.

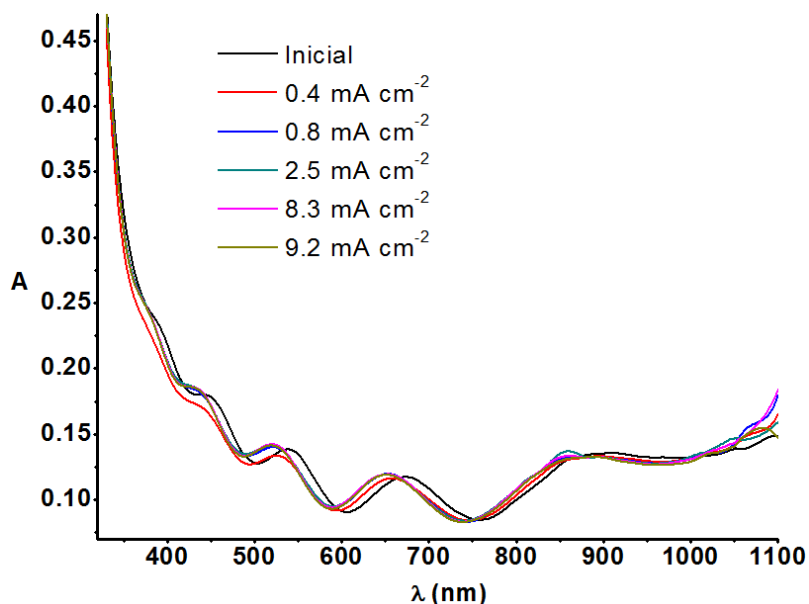


Fig. 81. Espectros de absorción UV/VIS para el ITO PS cuando es sometido a una electrólisis en medio de NaCl 0.5 M y NaOH para alcanzar un pH básico

A continuación se llevó a cabo un ensayo para saber por cuánto tiempo el electrodo de ITO PS es estable en medio de NaCl 0.5M en medio básico cuando este actúa como ánodo si se aplica una densidad de corriente de  $8.3 \text{ mA cm}^{-2}$ . La celda se mantiene encendida hasta determinar el tiempo durante el cual el electrodo no sufre daño. Se encontró que el electrodo es estable durante 75 min, luego de los cuales el potencial aumenta rápidamente y daña al electrodo. El potencial inicial del ánodo fue de 2.34 V vs Ag/AgCl y aumentó hasta 4.76 V vs Ag/AgCl.

El daño del electrodo ITO PS se puede evidenciar gracias a que: a) visualmente se detecta que hay partes más claras por el desprendimiento de la película (inserto Fig.82), b) se pierde la conductividad en las porciones donde se pierde el óxido y c) el espectro de absorción cambia y ya no muestra la presencia de ondas que es un rasgo característico de estos electrodos (Fig.82). Cuando la película está íntegra, la resistencia tiene un valor entre 20 y 30  $\Omega$ .

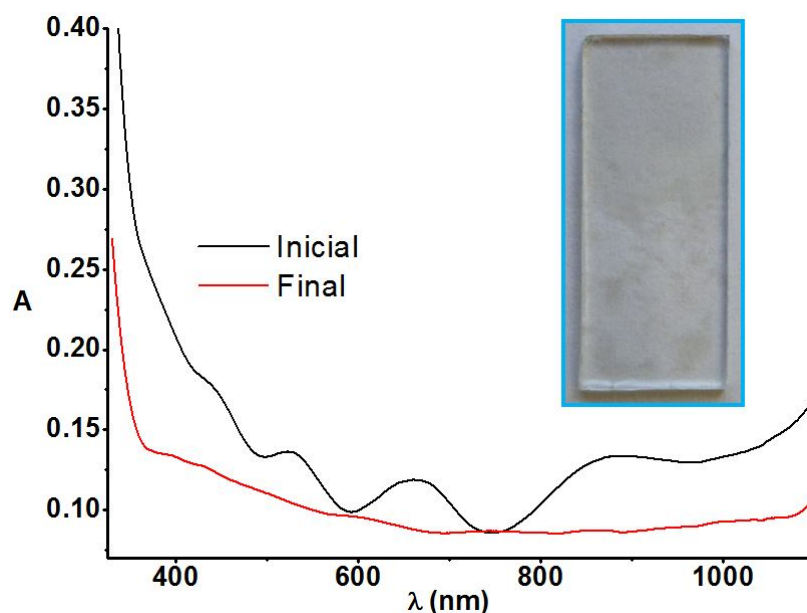


Fig. 82. Espectros de absorción UV/VIS, en negro electrodo de ITO PS y en rojo ITO PS luego de una electrólisis donde se confirma el daño del electrodo. Además, en la fotografía del inserto se puede observar el daño del electrodo

Manipulando los valores de densidad de corriente aplicadas al ITO PS de manera que el potencial se mantuvo estable entre 1.8 a 2.2 V vs Ag/AgCl pudimos impedir el daño del electrodo. El potencial del ánodo se monitoreó bajo las siguientes condiciones de densidad de corriente:

- 5.8 mA cm<sup>-2</sup> por 4 horas. El potencial inicia en 1.8 V y aumenta hasta 2.2 V.
- 2.5 mA cm<sup>-2</sup> por 4 horas. El potencial baja a 2.0 V y aumenta hasta 2.3 V.
- 0.4 mA cm<sup>-2</sup> por 4 horas manteniendo un potencial casi constante de 2.2 V de inicio a fin.

### 6.1.1. Uso de los electrodos de ITO PS (SnO<sub>2</sub>) en la degradación de fenol

La degradación del fenol se monitoreo mediante los espectros UV/VIS. Para localizar las  $\lambda$  a la cual absorbe el fenol se preparó una disolución de 19 ppm cuyo pH se encuentra entre 6 y 7 y se la colocó en una celda de cuarzo. Se obtuvo un espectro UV/VIS desde 190 nm hasta 500 nm. El fenol mostró dos bandas de absorción, a los 217 nm y a los 270 nm (Fig. 83).

Una vez que se encontraron los máximos de absorción se elaboró una curva de calibración que se muestra en el inserto de la Fig. 83 a una longitud de onda de 270 nm.

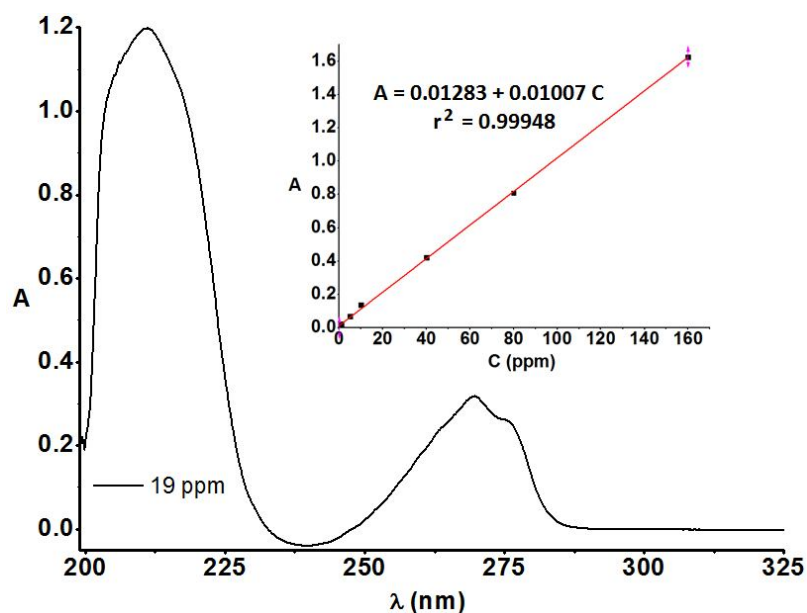


Fig. 83. Espectro de absorbancia UV/VIS del fenol en pH 6 y 7. En el inserto se muestra la recta obtenida al realizar la curva de calibración

La elección de la longitud de onda a la cual se elaboró la curva de calibración (270 nm) se debe a que esta  $\lambda$  está reportada en la bibliografía<sup>14,32,92,93</sup> y además, como se puede ver en la Fig. 84 el pico a 270 nm mantiene una forma constante y no se satura como en el caso del pico a 217 nm. Este comportamiento se pudo evidenciar cuando se determinaron los espectros de cada uno de los estándares empleados en la obtención de la curva de calibración. Se prepararon estándares de 0.5, 1, 5, 10, 40, 80 y 160 ppm de fenol en medio de NaCl 0.5 M con un pH entre 6 y 7.

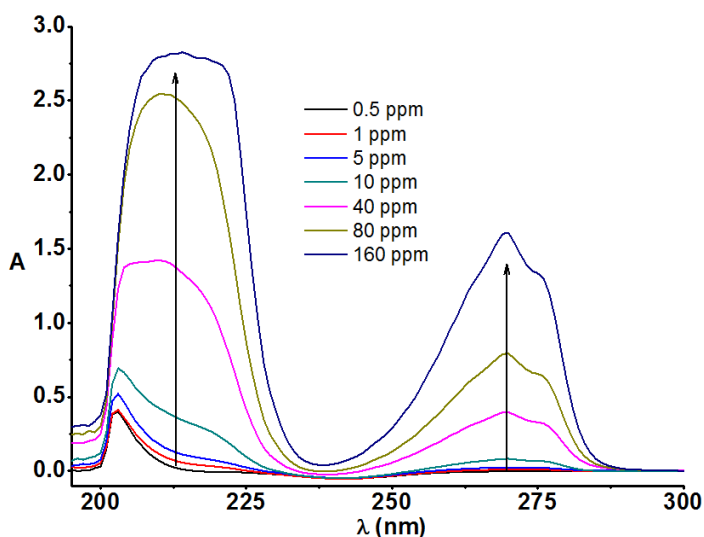


Fig. 84. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos de los estándares utilizados para realizar la curva de calibración de fenol en medio de NaCl 0.5 M

Se procedió a degradar 15.5 ppm de fenol en 11 mL de NaCl 0.5 M (pH entre 6 y 7) en una celda de degradación de dos compartimentos (Sec. 4.7 Pág. 59, Fig.27). Se empleó como ánodo un

electrodo de ITO recuperado con PS de 1.2 cm<sup>2</sup> y como cátodo una varilla de grafito de 1.3 cm<sup>2</sup> sumergida en 11 mL de la disolución de NaCl 0.5 M. La reacción se siguió por UV/VIS, en el lapso de una hora aplicando sobre el ánodo una densidad de corriente de 8.3 mA cm<sup>-2</sup>. Se observó que no hay mineralización del fenol y al contrario se generan nuevas especies (Fig. 85).

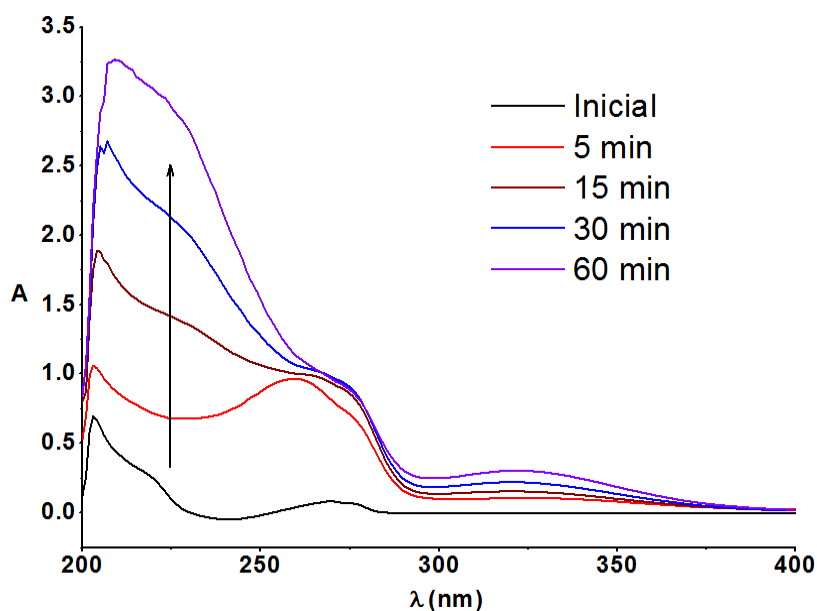


Fig. 85. Seguimiento del espectro de absorción UV/VIS obtenido cuando por una disolución de fenol de 15.5 ppm en medio de NaCl 0.5 M se pasa una densidad de corriente de 8.3 mA cm<sup>-2</sup> en el ánodo utilizando ITO PS y un pH entre 6 y 7

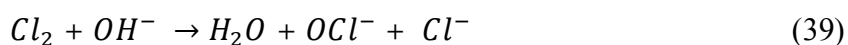
Los principales compuestos que se pueden formar a partir de la degradación del fenol<sup>14,89</sup> y sus longitudes de onda de se detallan en la Tabla 27.

Tabla 27 Principales productos encontrados en la degradación de fenol

Compuesto	λ (nm)	Fórmula	Compuesto	λ (nm)	Fórmula
Catecol	276	<chem>Oc1ccccc1O</chem>	Hidroquinona	290	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>
Resorcinol	274	<chem>Oc1cccc(O)c1</chem>	Benzoquinona	245	<chem>O=C1C=CC(=O)C=C1</chem>

Además, al emplear un medio de cloruros, se puede incluso generar compuestos clorados<sup>32,37,94</sup> cuya formación es favorecida especialmente en medio ácido. Los halocompuestos pueden ser más

perjudiciales para el ambiente incluso en comparación con el compuesto orgánico del que provienen y generalmente absorben en un rango entre los 269 a los 290 nm<sup>32</sup>. Para evitar o disminuir la formación de estos halocompuestos se puede utilizar un medio alcalino (39)<sup>48</sup> debido a que en este medio el cloro electro-generado se convierte en hipoclorito (OCl<sup>-</sup>). Este compuesto es un poderoso oxidante pero un pésimo nucleófilo en la reacción de cloración<sup>37</sup> la cual generalmente se da por radicales libres.



De acuerdo a lo dicho anteriormente, se probó la degradación en medio básico, para lo cual, se agregó lentejas de hidróxido de sodio (pH entre 12 y 13), una lenteja para 25 mL de la disolución de fenol. Para esto, se volvió a determinar la longitud de onda en la que absorbe el fenol (Fig. 86) y se obtuvo una nueva curva de calibración (inserto Fig. 86). Se observa que el fenol presenta dos picos de absorción, a 287 nm y a 235 nm. Para elegir la longitud de onda a la cual se elaboró la curva de calibración se obtuvo los espectros de cada uno de los estándares (Fig. 87) y se pudo ver que el pico observado a 235 nm llega a saturarse por lo que se eligió el pico de 287 nm que también se encuentra reportado en la literatura<sup>92</sup>.

Además, como puede verse en la Fig. 86 el espectro UV/VIS del fenol es algo sensible al pH y en medio alcalino el pico de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más grandes. El pico que aparece a los 287 nm se debe al equilibrio entre el fenol (PhOH) y el anión fenolato (PhO<sup>-</sup>)<sup>92</sup>.

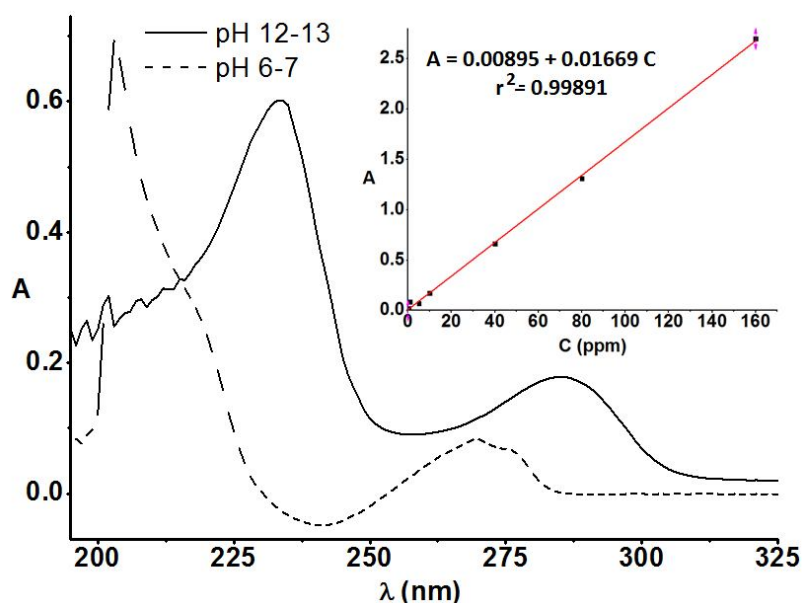


Fig. 86. Espectro de absorbancia UV/VIS del fenol - fenolato en medio neutro y en medio básico. En el inserto se muestra la recta obtenida al realizar la curva de calibración en un medio básico y en presencia de NaCl 0.5 M

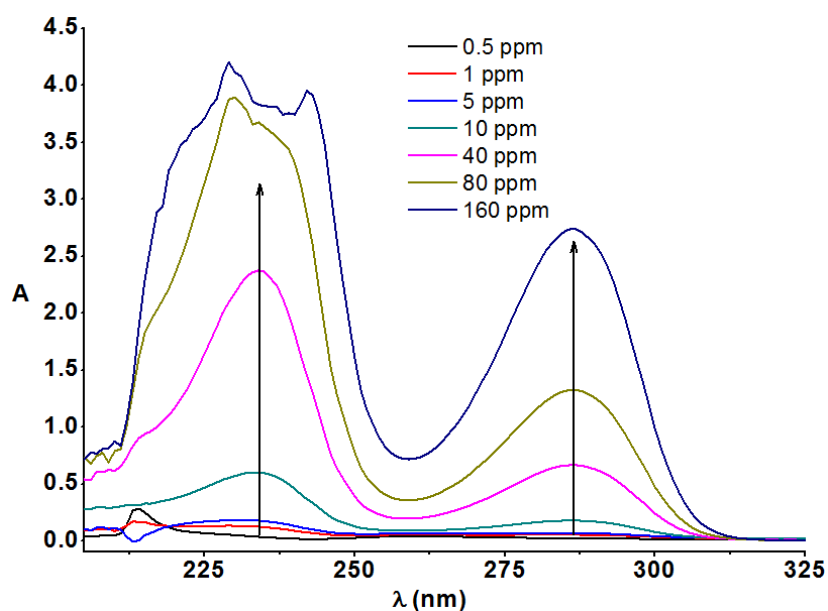


Fig. 87. Espectros de absorbanca UV/VIS obtenidos de los estándares utilizados para realizar la curva de calibración de fenol en medio de NaCl 0.5 M y NaOH para fijar un pH básico (12-13)

Se hicieron varios ensayos para probar la efectividad de la degradación en un medio alcalino. La respuesta fue muy variada, en ocasiones como en la Fig. 88-a el pico que aparece a los 287 nm aumenta ligeramente, pero el pico que se encuentra a los 234 nm disminuye, mientras que en otros casos los dos picos disminuyen como en la Fig. 88-b. Todos los ensayos se realizaron a partir de 11 mL de una disolución inicial de fenol de 15.5 ppm en medio de NaCl 0.5 M, fijando un pH entre 12 y 13 con granallas de NaOH.

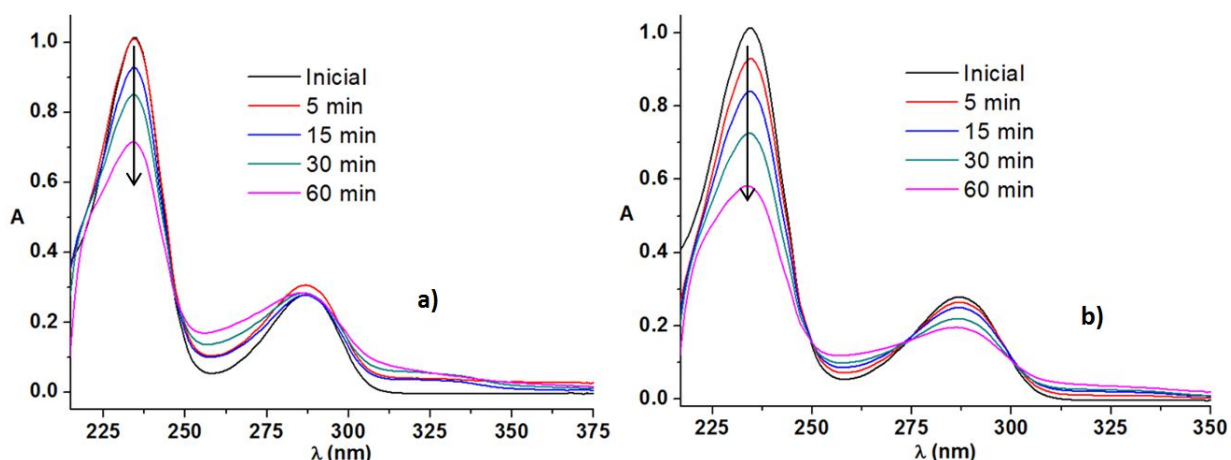
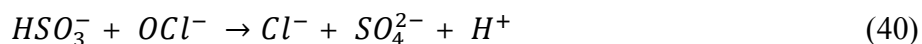


Fig. 88. Espectros de absorbanca UV/VIS obtenidos en ensayos de degradación de una disolución de fenol de 15.5 ppm en NaCl 0.5 M y con pH de 12 y 13 fijado con NaOH

En ambos casos (Fig.88), si nos fijamos solamente en el primer máximo de  $\lambda = 235$  nm, podemos apreciar que existe una disminución constante de la concentración de fenol. Al encontrarnos en un medio básico, como se explicó con anterioridad, predomina la formación del hipoclorito que absorbe a los 290 nm y esta es la razón por la cual se incrementa la absorción del segundo pico<sup>32</sup>. Para evitar el traslapamiento de estas bandas, la presencia del hipoclorito es suprimida mediante la adición de bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), de acuerdo con la reacción (40)<sup>32</sup>:



Para comprobar que existe interferencia en el pico de 287 nm debido al hipoclorito generado se procedió a añadir 0.03 g de  $\text{NaHSO}_3$ . En la Fig. 89 se puede apreciar los espectros de absorbancia inicial y final cuando se degradó fenol por 60 min con una densidad de corriente de  $8.3 \text{ mA cm}^{-2}$  sin la adición del  $\text{NaHSO}_3$  y con la adición de este compuesto.

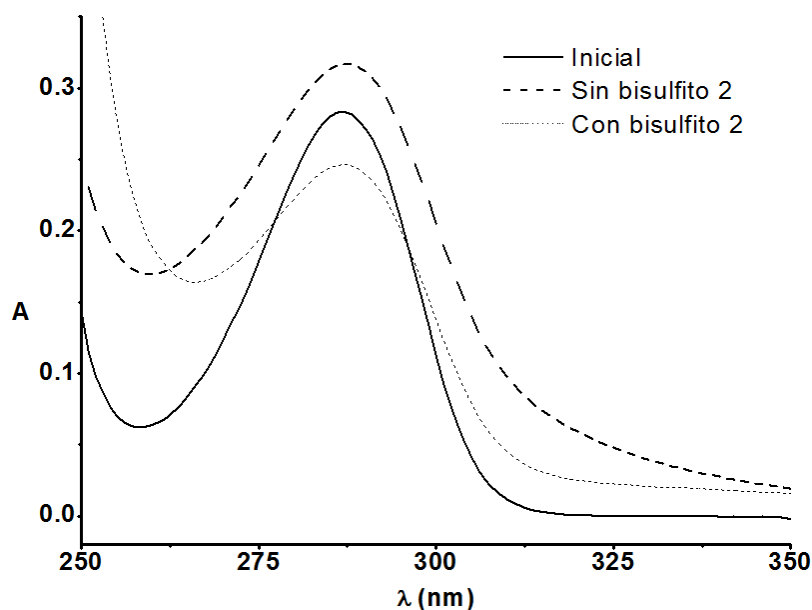


Fig. 89. Degradación de 15.5 ppm de fenol en medio de  $\text{NaCl}$  0.5 M en un pH básico entre 12 y 13 ( $\text{NaOH}$ ) cuando se aplica una densidad de corriente de  $8.3 \text{ mA cm}^{-2}$  por 60 min. En línea continua la respuesta inicial, en línea segmentada el espectro de absorbancia UV/VIS sin adicionar bisulfito y en línea punteada la respuesta luego de adicionar 0.03 g de  $\text{NaHSO}_3$

Sin embargo, el bisulfito pudiera reaccionar con el fenol y provocar igualmente la disminución del pico observado a 287 nm. Para descartar ésta posibilidad se deben conocer los potenciales redox estándar de cada una de las reacciones implicadas.

En medio básico tanto el  $\text{PhO}^-$  como el  $\text{PhOH}$  pueden oxidarse al radical fenoxilo ( $\text{PhO}^\bullet$ ) de acuerdo a las reacciones (41 y 42) con un  $E^\circ = 0.86 \text{ V/NHE}$  a un pH de  $12^{95}$ .





De acuerdo a varios potenciales reportados en la literatura se calculo los potenciales estándar para las reacciones de interés<sup>38</sup>. El  $ClO^-$  se reduce a  $Cl^-$  a un  $E^\circ = 1.49$  V/NHE<sup>50</sup> y el  $HSO_3^-$  forma  $SO_4^{2-}$  a un  $E^\circ = -0.96$  V/NHE. De acuerdo con los valores encontrados podemos llegar a la conclusión de que el bisulfito no es capaz de oxidar al fenol y reacciona solo con el hipoclorito.

Con esto confirmamos que el pico de fenol a  $\lambda = 287$  nm está afectado por la producción de hipoclorito en la celda de reacción, por lo que se determinó una nueva curva de calibración midiendo la absorbancia a 235 nm. Para esto se prepararon estándares de fenol en NaCl 0.5 M con un pH entre 12 y 13 conseguido con granallas de NaOH. En la Fig. 90-a se muestran los espectros de absorbancia de los estándares y en la Fig. 90-b se muestra la curva de calibración obtenida.

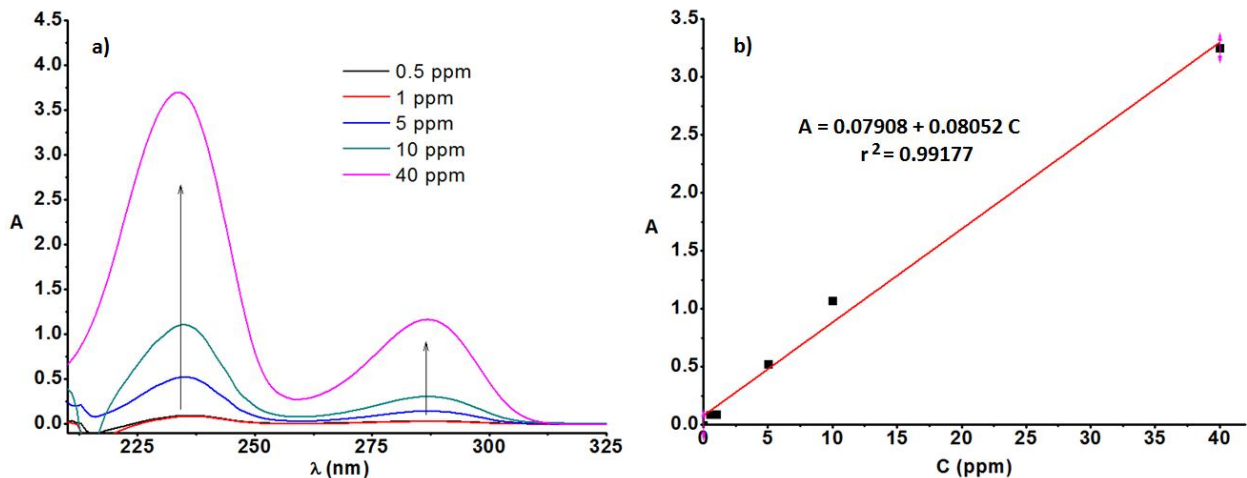


Fig. 90. Espectros de absorbancia UV/VIS obtenidos a partir de los estándares utilizados en la curva de calibración de fenol en medio básico (pH 12 y 13) y en presencia de NaCl 0.5 M cuando se determina la absorbancia en el pico de 235 nm

Con esta última curva de calibración se procedió a cuantificar la efectividad de la degradación de fenol, cuidando que el potencial se mantenga entre 1.8 y 2.2 V vs Ag/AgCl por lo que se emplearon dos densidades corrientes entre 2.5 y 5.8  $mA\ cm^{-2}$ . Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 91.

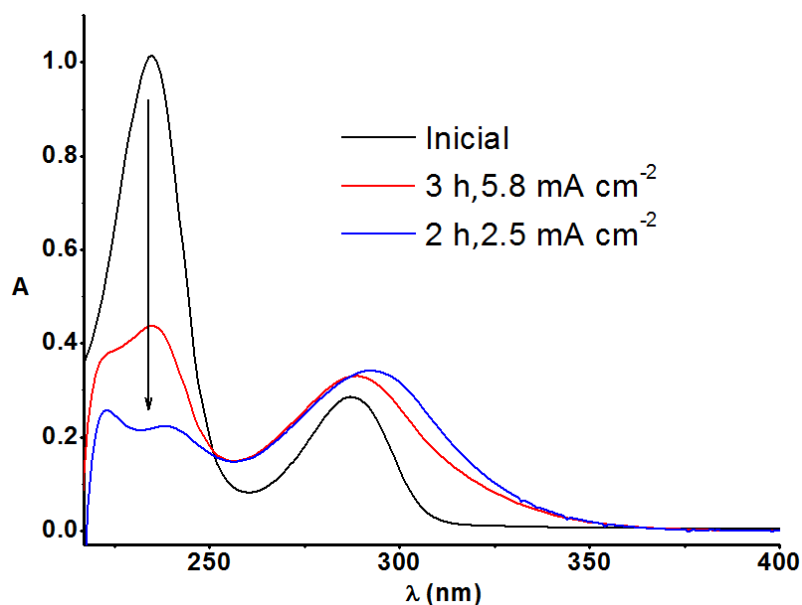


Fig. 91. Degradación de 11 mL de fenol de 12.2 ppm en NaCl 0.5 M a un pH básico entre 12 y 13. La degradación de fenol se llevó a cabo en una celda de dos compartimentos utilizando como ánodo un ITO PS de 1.2 cm<sup>2</sup> y como cátodo una varilla de grafito de 1.3 cm<sup>2</sup>

Como puede verse la degradación es bastante buena, el electrodo no se daña y se consigue una disminución del **79%** de la concentración de fenol en 5 h de electrólisis.

Para confirmar que el fenol se oxida en potenciales de barrera se procedió a realizar un ensayo en el cual se evaluó la EAW anódica en 27 mL de NaCl 0.5 M a un pH básico (12 y 13) mediante la adición de granallas de NaOH. Para esto se utilizó el mismo diseño de celda que el empleado en el resto de análisis de ventana, un WE de ITO PS de 0.6 cm<sup>2</sup>, una placa de Pt de 1.8 cm<sup>2</sup> ubicada a 1.6 cm del ITO PS como CE y un RE de SCE. Se burbujeo N<sub>2</sub> antes de la medición por 10 min y se empleó una velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup>.

Inicialmente se corrió 5 ciclos desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE solo en el medio de NaCl 0.5 M y luego se añadió 0.0032 g de fenol y se volvió a barrer en el mismo rango de potencial 5 veces. Se pudo observar que la barra obtenida solo en el electrolito (Fig. 92-a) no se ve alterada luego de la adición del contaminante (Fig. 92.b). Lo cual confirma que no hay ningún pico de oxidación debido al fenol antes de alcanzar la barrera anódica, por lo que la degradación de este contaminante se debe ya sea a la acción del radical hidroxilo o a las especies de cloro activo generadas en el electrodo de ITO PS.

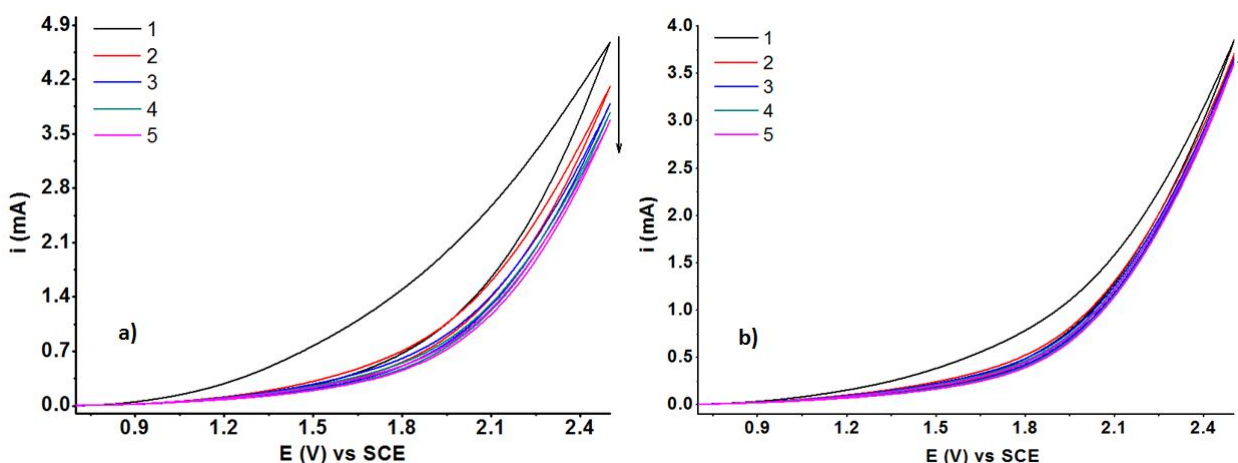


Fig. 92. a) EAW de ITO PS evaluada en medio de NaCl 0.5 M a un pH básico entre 12 y 13 (mediante la adición de granallas de NaOH), en un barrido de potencial desde 0.5 V/SCE hasta 2.5 V/SCE y a una velocidad de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El WE fue el electrodo de ITO PS con un área de  $0.6 \text{ cm}^2$ , una placa de Pt como CE de  $1.8 \text{ cm}^2$  y un SCE como RE; en b) se utilizó las mismas condiciones pero se agregó 0.032 g de fenol.

La prueba final de degradación se llevó a cabo midiendo carbono orgánico total (TOC) en dos medios NaCl 0.5 M y  $\text{KNO}_3$  0.3 M (Fig. 93), siguiendo la degradación a través de los espectros de UV/VIS. Se agregó el medio de nitratos con el objetivo de dilucidar que especie es la que está degradando el fenol en el medio de cloruros.

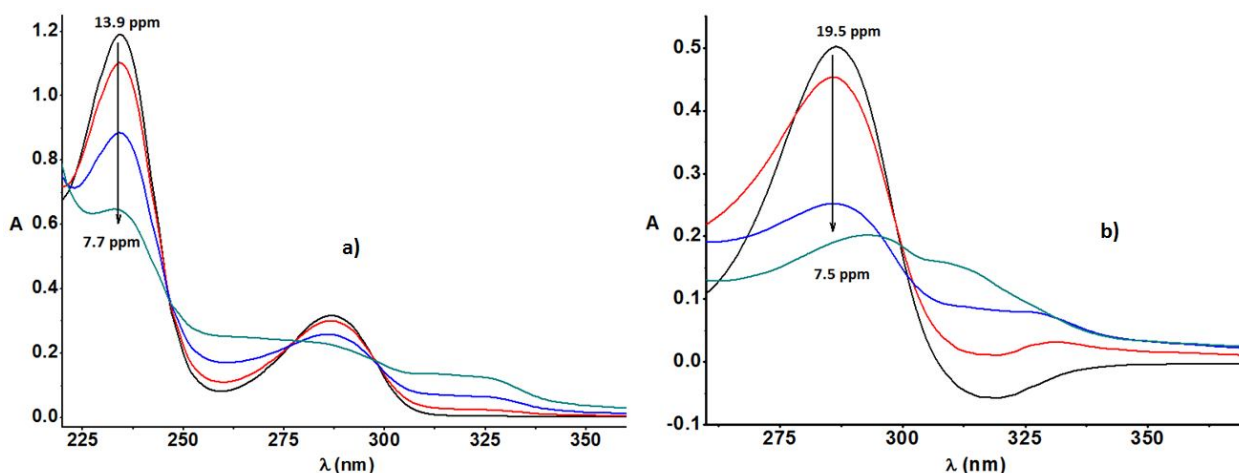


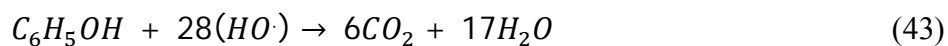
Fig. 93. Degradación de fenol utilizando como ánodo ITO recuperado con PS de  $1.2 \text{ cm}^2$  en la celda de dos compartimentos y como cátodo una varilla de carbón de  $1.3 \text{ cm}^2$  cuando el electrolito del medio es a) NaCl 0.5 M y b)  $\text{KNO}_3$  0.3 M

Cuando la degradación se llevó a cabo en el medio de Cl<sup>-</sup> a una densidad de corriente de  $4.2 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 5 horas se consiguió un porcentaje de disminución de TOC de **73.3%**. Mientras que en el medio de nitratos a una densidad de corriente de  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  se obtuvo un porcentaje de remoción de TOC de **94.5%**.

En el caso de cloruros, la oxidación en barrera implica 2 reacciones paralelas, la oxidación de Cl<sup>-</sup> y la oxidación del agua para formar  $\cdot\text{OH}$ , por lo que se existirá una menor concentración del radical hidroxilo que es la especie capaz de mineralizar al fenol y provocar una mayor disminución del TOC. Mientras que en el medio de nitratos la reacción que se origina en la barrera se relaciona primordialmente con la formación de  $\cdot\text{OH}$ , por lo que la mineralización del fenol y la disminución del TOC también serán mayores en relación al caso anterior. Sin embargo, en ambos casos no se aprecia la formación de compuestos cromóforos distintos al fenol, esto nos indica que el SnO<sub>2</sub> es capaz de provocar la oxidación completa del contaminante.

Los resultados obtenidos son concordantes con otros experimentos de desintegración electroquímica como el reportado por Comninellis y Pulgarin<sup>57</sup>, en el cual degradaron fenol en un medio de 50 g dm<sup>-3</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.35 M) con 4 g dm<sup>-3</sup> de NaOH (0.1 M) utilizando ánodos de SnO<sub>2</sub> dopado con Sb. Lo que pudieron encontrar es que la eficiencia de descomposición del fenol para ánodos de SnO<sub>2</sub> es mayor que para un electrodo de Pt, debido principalmente a un mayor porcentaje de remoción de TOC, 90% para el SnO<sub>2</sub> comparada con 38% para el Pt después de pasar 50 A h dm<sup>-3</sup>.

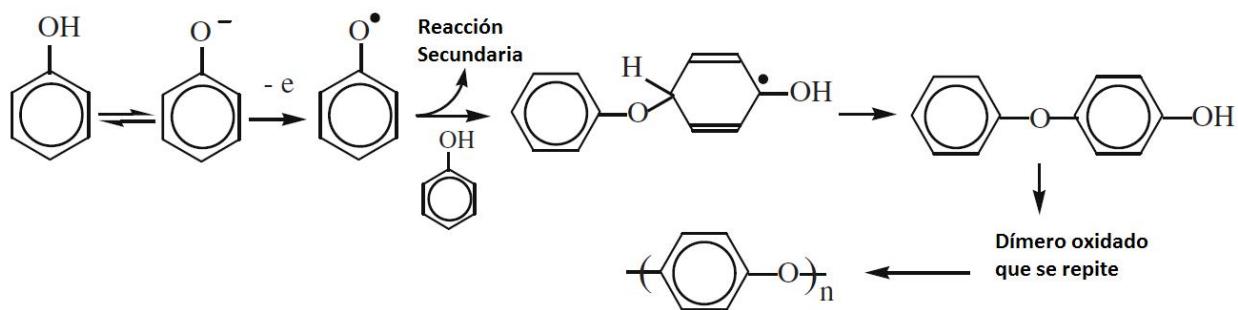
Otro dato interesante que también coincide con los resultados hallados es que Comninellis y Pulgarin también encontraron pequeñas cantidades (detectadas mediante cromatografía de líquidos de alta presión HPLC) de intermediarios aromáticos como hidroquinona, catecol y benzoquinona, los cuales se forman en grandes cantidades en el ánodo de Pt. Al mismo tiempo, los ácidos alifáticos (fumárico, maleico, oxálico) que se pudieran generar son rápidamente oxidados en el ánodo de SnO<sub>2</sub> y prácticamente desactivan el ánodo de platino<sup>57</sup>. Ésto indica que la oxidación transcurre a través de un proceso de mineralización como lo indican en la siguiente reacción (43)<sup>57,96</sup>:



Por su lado Kötzt *et al.*<sup>54</sup> también investigaron el comportamiento del SnO<sub>2</sub> por ser un material con un elevado sobrepotencial en cuanto a la reacción de evolución de oxígeno y por lo tanto útil en la oxidación de compuestos orgánicos bio-refractarios. Degradaron fenol en medio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 N (pH 12) hasta una remoción total del TOC en 8 h, lo cual confirma que el contaminante es oxidado a CO<sub>2</sub> como se indicó anteriormente (reacción 43).

Durante la oxidación anódica del fenol varios investigadores<sup>34,97-99</sup> han encontrado que los ánodos de Pt, Au, C y Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt pueden desactivarse rápidamente debido a la formación de una película polimérica (>10 μm a 1000 Å) en la superficie del electrodo. Se sugiere que en la

superficie del electrodo los  $\text{PhO}^\bullet$  inician la polimerización en medio alcalino actuando como electrófilos capaces de reaccionar con una molécula de fenol o con otro radical y formar enlaces C-C y/o C-O. Estos dímeros se forman preferentemente en las posiciones *para* y continúan reaccionando para formar oligómeros y finalmente una película polimérica de fenol (Fig. 94).



**Fig. 94. Reacción de formación de un polímero a partir del  $\text{PhO}^\bullet$  electroquímicamente generado. Imagen tomada de del trabajo de Belhadj *et. al*<sup>97</sup>**

Comninellis y Pulgarin<sup>100</sup> sugieren que la formación de esta película se favorece en gran medida bajo las siguientes condiciones experimentales: medio alcalino ( $\text{pH} > 9$ ), baja densidad de corriente ( $< 30 \text{ mA cm}^{-2}$ ), altas temperaturas ( $> 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y alta concentración de fenol ( $\sim 5 \text{ ppm}$ ).

Esta película bloquea la superficie del electrodo e impide la posterior oxidación del fenol. Sin embargo, este fenómeno no se produjo en nuestros electrodos de  $\text{SnO}_2$  (ITO PS), a pesar de que las condiciones experimentales pudieron favorecer la polimerización. Ésta es una ventaja importante, ya que el electrodo no se pasiva, continua degradando al fenol independientemente del tiempo que se use.

## CAPÍTULO VII

### CONCLUSIONES

1. En cuanto a la caracterización de los electrodos de ITO tantos nuevos como recuperados y se pudo apreciar que los electrodos de ITO nuevos y recuperados con CB guardan características similares. Sin embargo, cuando se realiza la limpieza con PS vemos que el electrodo se modifica irreversiblemente, alterando sus propiedades químicas superficiales y electroquímicas.
2. Se pudo realizar una limpieza y recuperación adecuada de electrodos de ITO que fueron utilizados para electrodepositar el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). El método de recuperación que permite preservar tanto la estructura como las características del ITO es el que se llevó a cabo con CB, mientras que la recuperación con PS daña la configuración del electrodo y hace que se pierda el indio de la estructura del óxido, pero deja una capa conductora de óxido de estaño con buenas propiedades conductoras.
3. La caracterización de electrodos por EDS nos permitió verificar la pérdida de In de la superficie del electrodo cuando se utiliza la PS como método de recuperación, cosa que no ocurre con el ITO recuperado con CB, que muestra un espectro EDS muy parecido al ITO nuevo. El electrodo de ITO recuperado con PS es en realidad un electrodo de SnO<sub>2</sub>.
4. El cálculo del área electroactiva arrojó varios valores dependiendo el método electroquímico que se utilizó, en la Tabla 28 se presentan los valores promedio para cada uno de los electrodos con cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas.

**Tabla 28 Resultados de área electroactiva y coeficiente de rugosidad ( $\rho$ ) para electrodos de ITO nuevo, ITO recuperado con CB (ITO CB) e ITO recuperado con PS (ITO PS) con cada una de las técnicas electroquímicas utilizadas**

Método	Electrodo	Área electroactiva (cm <sup>2</sup> )	$\rho$
CV	ITO nuevo	0.448	2.2
	ITO CB	0.343	1.7
	ITO PS	0.516	2.6
CA	ITO nuevo	0.56	2.8
	ITO CB	0.28	1.4
	ITO PS	0.30	1.5
RDE	ITO nuevo	0.082	0.65
	ITO CB	0.089	0.68
	ITO PS	0.081	0.65

5. Al realizar el análisis de las EAW en ambos medios y para los tres tipos de electrodos se pudo determinar que el comportamiento es parecido para ITO nuevo y recuperado con CB y que cambia para el electrodo recuperado con PS. En todos los casos la ventana de electroactividad

se encuentra entre 2.2 y -1.5V/SCE para los dos medios analizados (KCl y KNO<sub>3</sub> 0.1M) pero la integridad del electrodo se ve afectada cuando se alcanzan dichos valores de forma repetitiva especialmente en los electrodos nuevos y los recuperados con CB, siendo menor el daño para los recuperados con PS.

6. Las imágenes obtenidas por SEM muestran que existe una marcada alteración superficial en los electrodos de ITO recuperados con PS, los cuales se muestran mucho más rugosos en relación a los electrodos de ITO nuevo y los recuperados con CB.
7. Se estudió la estabilidad de los tres tipos de electrodos frente a una electrólisis en NaCl 0.5 M y se pudo determinar que el electrodo recuperado con PS es el más estable. El tiempo máximo de estabilidad de este electrodo al aplicar una corriente de 10 mA a un área de 1.2 cm<sup>2</sup> es de 75 min, luego de los cuales la película llega a desprenderse del soporte de vidrio. Sin embargo, cuando aplicamos corrientes menores buscando mantener un potencial entre 1.8 a 2.2 V vemos que el tiempo de vida del electrodo aumenta drásticamente logrando al menos 4 horas continuas de uso a un valor de 5.8 mA cm<sup>-2</sup>.
8. Se pudo constatar que el ITO recuperado con PS es un buen candidato para ser utilizado como ánodo en la degradación de fenol. La degradación se pudo monitorear utilizando Espectroscopía UV/VIS y se pudo determinar que el pH básico favorece la degradación de este contaminante en un medio que contiene NaCl 0.5M.
9. Se pudo llevar a cabo la degradación de fenol controlando el potencial que alcanza el ánodo a través de la disminución paulatina de la corriente aplicada. Se verificó la degradación mediante Espectroscopía UV/VIS, consiguiendo una desaparición del contaminantes del 79% en 5 horas de electrólisis.
10. La degradación de fenol según los datos obtenidos con TOC se lleva a cabo con una mineralización rápida y completa del contaminante, lo cual nos indica que hay una elevada producción de radicales hidroxilos físicamente adsorbidos en la superficie del electrodo de ITO recuperado con PS.

## CAPÍTULO VIII

### PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

#### PERSPECTIVAS

##### Uso de los electrodos de ITO nuevos o recuperados con CB como sensores de nitratos

Uno de los experimentos realizados implicó la adición estándar de alícuotas de  $\text{KNO}_3$  de una determinada concentración a 25 mL de una disolución de  $\text{KCl}$  0.1M utilizando una celda de tres electrodos en donde: el electrodo de trabajo es ITO recuperado con CB ( $0.6 \text{ cm}^2$ ), el electrodo de referencia es un SCE y como contraelectrodo una placa de Pt ( $1.8 \text{ cm}^2$ ).

Se realizaron 20 barridos de CV desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE (potencial al que se produce la reducción del  $\text{In}^{3+}$  a  $\text{In}^0$ ). El último barrido obtenido es el inicial antes de empezar la adición de  $\text{KNO}_3$  1 M. Lo que se observó es que a medida que añadimos una determinada alícuota de nitrato hay un crecimiento del pico catódico (inserto Fig. 95). Si se toman los valores absolutos de corrientes de pico y se grafican en función del número de moles de  $\text{KNO}_3$  se puede obtener una relación lineal (Fig. 95).

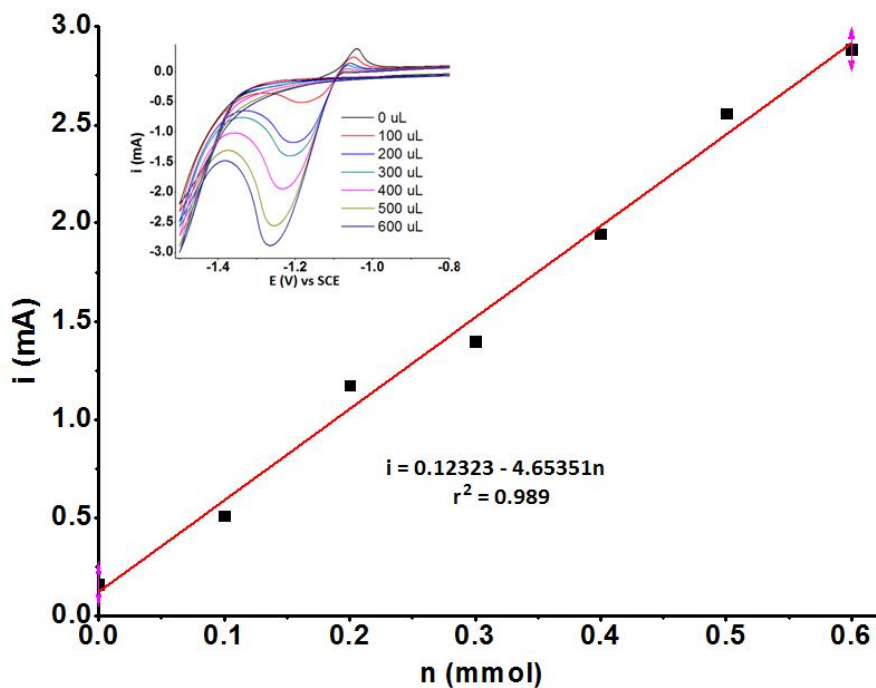


Fig. 95. Regresión lineal obtenida a partir de la medición de las corrientes de pico catódico en función de la cantidad en moles de  $\text{KNO}_3$  1 M cuando se realiza un barrido de 0.5 V/SCE hasta -1.5 V/SCE



En un nuevo experimento se corrió 20 barridos de CV desde un potencial de 0.5 V/SCE hasta uno de -1.38 V/SCE (potencial donde termina el pico catódico que se observa en nitratos) y a continuación, se agregó alícuotas de  $\text{KNO}_3$  0.5 M. El comportamiento que se observó es el mismo descrito con anterioridad, una relación lineal entre el valor absoluto de la corriente medida y la cantidad en moles de  $\text{KNO}_3$  (Fig. 96). En este experimento no hay un pico tan evidente como en el caso anterior, por lo que los valores de corriente utilizados para obtener la relación lineal se midieron en cada curva en el punto señalado con una flecha como se indica en el inserto de la Fig. 96.

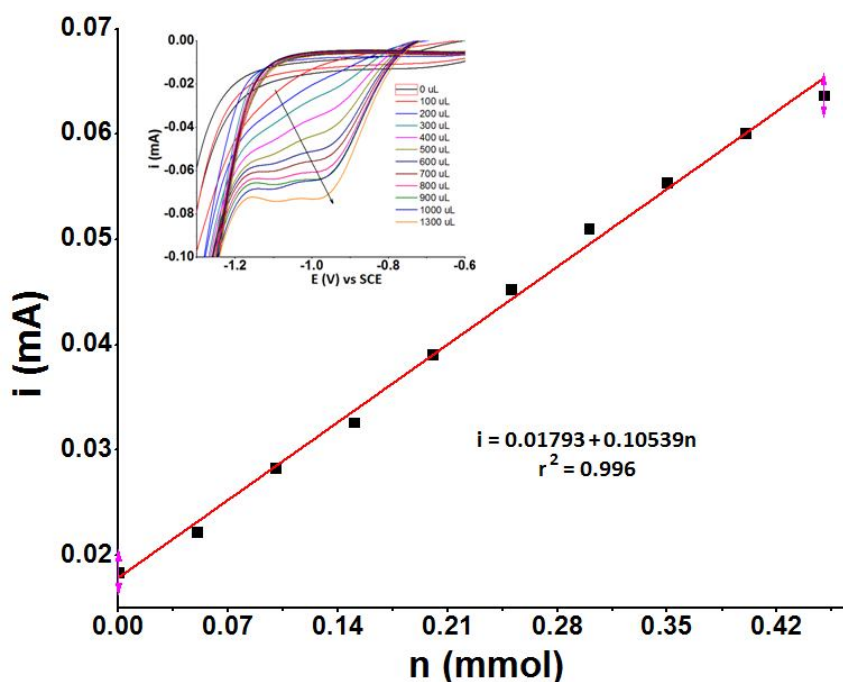


Fig. 96. Regresión lineal obtenida a partir de la medición de las corrientes progresivas en función de la cantidad en moles de  $\text{KNO}_3$  0.5 M cuando se realiza un barrido de 0.5 V/SCE hasta -1.38 V/SCE

Con los experimentos descritos se puede plantear la posibilidad de utilizar un electrodo de ITO recuperado con CB en una técnica analítica para la identificación y cuantificación de nitratos. En torno a esto se pueden realizar estudios más detallados para conocer por ejemplo el límite de detección, variación de la respuesta con el pH o con el medio en el que se realice la determinación.

## RECOMENDACIONES

1. El indio, que es el principal componente de electrodos de ITO, puede ser recuperado mediante un tratamiento con disolución piraña y se puede establecer una relación de costo - beneficio para llevar a cabo este procedimiento a mayor escala.
2. Una de las principales ventajas en la degradación de fenol con los electrodos recuperados con PS es que no se forman cantidades apreciables de otras sustancias como lo demuestran los espectros de absorbancia. Sería importante por lo tanto, realizar más mediciones de carbón orgánico total (TOC), de cromatografía de líquidos (HPLC) y asegurar que no existen otros productos que pueden tener mayor toxicidad.
3. Se pueden realizar pruebas con electrodos recuperados a partir de un dispositivo electrónico (e.g. pantallas táctiles) y conocer su comportamiento después de realizar los dos procesos de recuperación.
4. La cuantificación de nitratos utilizando electrodos de ITO nuevo y recuperado con CB puede ser evaluada mediante otras técnicas electroquímicas y mejorar por ejemplo los límites de detección.
5. La detección de nitratos puede ser evaluada en medio de otros aniones y probar la selectividad del electrodo de ITO en su cuantificación.

## ANEXOS

### A1. INDIO

El indio fue descubierto por Reich y Richter en 1863 durante un análisis de minerales de ZnS (esfalerita) en Alemania, pero sus aplicaciones comerciales no surgieron sino hasta 1934. El nombre indio fue atribuido al color índigo-azul en el espectro. Es un metal suave claro como la plata con un brillo lustre, es dúctil, maleable y cristalino. En la naturaleza el 96% se encuentra como el isótopo  $^{115}\text{In}$  y el 4% como  $^{113}\text{In}$ , forma un espejo que es comparable al conseguido con la plata pero tiene una mayor resistencia atmosférica a la corrosión<sup>2,75,76</sup>.

El potencial estándar de la reacción de reducción del  $\text{In}^{3+}$  a  $\text{In}^{\circ}$  se encuentra en aproximadamente  $-0.34 \text{ V/NHE}^{76,101}$ . No obstante, las características de enlace del metal hacen que este sea menos reactivo<sup>75</sup>. El indio se disuelve lentamente en ácidos minerales diluidos pero lo hace más rápido en ácidos concentrados o calientes, pero no es atacado por álcalis. El ión más estable<sup>75</sup> en disolución es el  $\text{In}^{3+}$ . Sin embargo, se habla también de las especies  $\text{In}^{2+}$  e  $\text{In}^{+}$ , siendo la especie de In(II) la que tiene menores argumentos para su existencia<sup>75,76,102,103</sup>.

El indio ha surgido como un metal "raro" debido a su creciente demanda en los últimos años y se ha convertido en un metal estratégico para el desarrollo de múltiples dispositivos electrónicos especialmente en la fabricación de ITO<sup>5</sup>, por lo que han surgido varios estudios en cuanto a: recuperación a partir de películas de ITO<sup>1,4-6,8-11,13,104</sup>, recuperación a partir de aguas de desecho utilizadas en la fabricación de dispositivos electrónicos<sup>12</sup> y recuperación a partir de minerales donde puede estar atrapado<sup>3</sup>.

Los procedimientos son variados pero en general implican procedimientos de varias etapas que logran la recuperación total del metal:

- De acuerdo con Park Jung-Chul<sup>1</sup>, el In puede ser recuperado a partir de películas de ITO mediante un tratamiento hidrotérmico en NaOH 50% seguido por la lixiviación en medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3M.
- Park Kye-Sung *et al.*<sup>4</sup> logran por su lado la recuperación de In a partir de pantallas de cristal líquido LCD, específicamente de las películas de ITO mediante la formación y volatilización de compuestos clorados de indio utilizado cloruro de polivinilo (PVC) como agente clorante. Mientras que Terakado Osamu *et al.*<sup>10</sup> proponen que la cloración sea mediante  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
- Ruan Jiuli *et al.*<sup>9</sup> también trabajan con la recuperación a partir de pantallas LCD, pero usa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1 v/v) y ácido 2-di-etilhexil fosfórico (D2EHPA) como agente quelante.

- Hsieh Sheng-Jen *etal.*<sup>8</sup> y Li Yuhu *et al.*<sup>11</sup> establecen la recuperación del metal a partir de ITO utilizando disoluciones ácidas, ya sea con HCl o con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Hidrólisis del indio

Se han descrito la formación de cuatro hidróxidos mononucleares:  $\text{InOH}^{2+}$ ,  $\text{In}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{In}(\text{OH})_3$  e  $\text{In}(\text{OH})_4^-$  y varias especies polinucleares como:  $\text{In}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{In}_4(\text{OH})_4^{8+}$ ,  $\text{In}_5(\text{OH})_5^{10+}$  e  $\text{In}_4(\text{OH})_6^{6+}$ , pero de ninguna de estas últimas se ha podido determinar su estequiometría y los datos son insuficientes para determinar su identidad<sup>76,84</sup>. De acuerdo al trabajo de de Wood *et al.*<sup>84</sup>, las constantes de hidrólisis pueden obtenerse en medio de KNO<sub>3</sub> 0.5 M a una temperatura de 25 °C. Los valores se enlistan en la Tabla 29, mientras que en la Fig. 97 se puede apreciar la distribución de las diferentes especies que el indio puede formar en medio acuoso dependiendo del pH al que se encuentre la disolución.

Tabla 29 Reacciones de hidrólisis del indio y sus respectivas constantes<sup>84</sup>

Reacción de hidrólisis	Log K
$\text{In}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-4.00
$\text{In}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	-7.82
$\text{In}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}(\text{OH})_{3(\text{ac})} + 3\text{H}^+$	-12.4
$\text{In}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{In}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-22.07

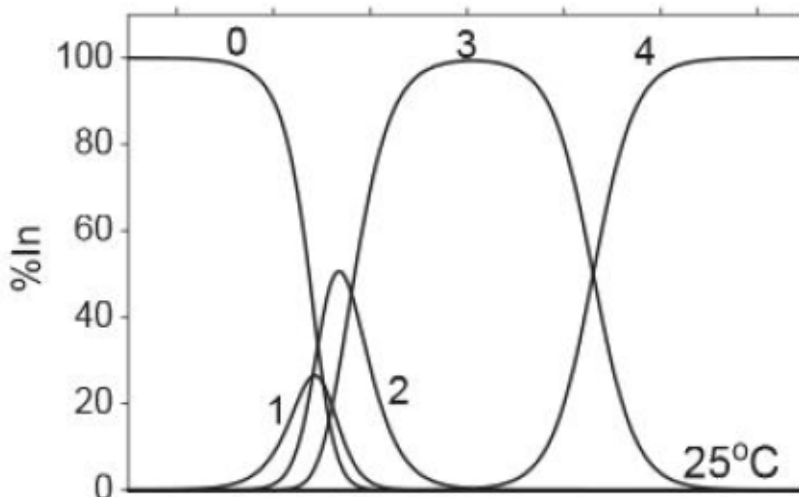


Fig. 97. Diagrama obtenido del trabajo de Wood *et al.*<sup>84</sup> en donde se presenta la distribución de las especies mononucleares de los hidróxidos de indio en función del pH a 25 °C. Las especies que se muestran son: 0 ( $\text{In}^{3+}$ ), 1 ( $\text{InOH}^{2+}$ ), 2 [ $\text{In}(\text{OH})_2^+$ ], 3 [ $\text{In}(\text{OH})_3$ ] y 4 [ $\text{In}(\text{OH})_4^-$ ]

## Complejos del indio con cloruros

Se considera que existen cuatro especies que se pueden formar entre el  $\text{In}^{3+}$  y los cloruros<sup>75,76</sup>, estas son:  $\text{InCl}^{2+}$ ,  $\text{InCl}_2^+$ ,  $\text{InCl}_3$  e  $\text{InCl}_4^-$  a 25 °C. No obstante, el último complejo es relativamente inestable. Las constantes reportadas por Wood *et al.*<sup>84</sup> obtenidas en NaCl 0.5 M se detallan en la Tabla 30. Mientras que en la Fig. 98 se aprecia las diferentes especies que forma el indio con el anión cloruro dependiendo de la concentración del  $\text{Cl}^-$  y del pH que tenga la disolución y se puede notar que a  $\text{pH} > 7$  predominan las especies hidrolizadas independientemente de la concentración de cloruros.

Tabla 30 Reacciones de formación de complejos clorados de In y sus constantes de formación acumulativas<sup>84</sup>

Reacción de complejación	Log $\beta$
$\text{In}^{3+} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl}^{2+}$	2.64
$\text{In}^{3+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl}_2^+$	3.99
$\text{In}^{3+} + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl}_3(\text{ac})$	4.45
$\text{In}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{InCl}_4^-$	3.59

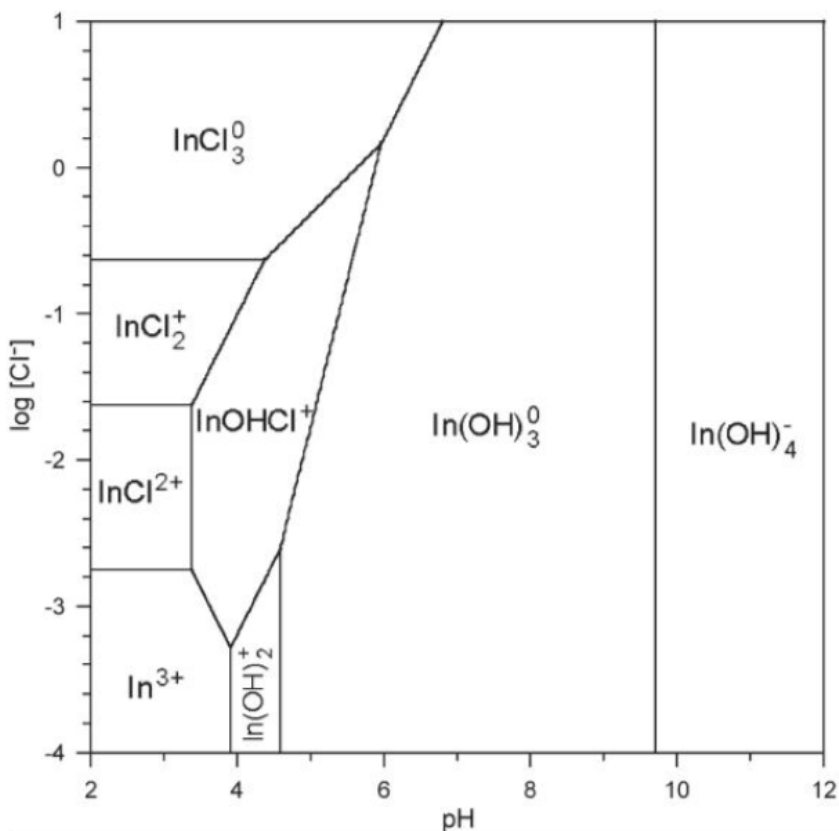


Fig. 98. Diagrama obtenido del trabajo de Wood *et al.*<sup>84</sup> del log de la concentración de  $\text{Cl}^-$  en función del pH a 25 °C

## Diagramas de Pourbaix para el indio

El comportamiento de un metal en disolución acuosa frente a un potencial aplicado también está influenciado por el pH al que se encuentre la disolución. A continuación, se muestra el diagrama de potencial en función del pH o diagrama de Pourbaix para el indio<sup>50</sup> a 25 °C (Fig. 99).

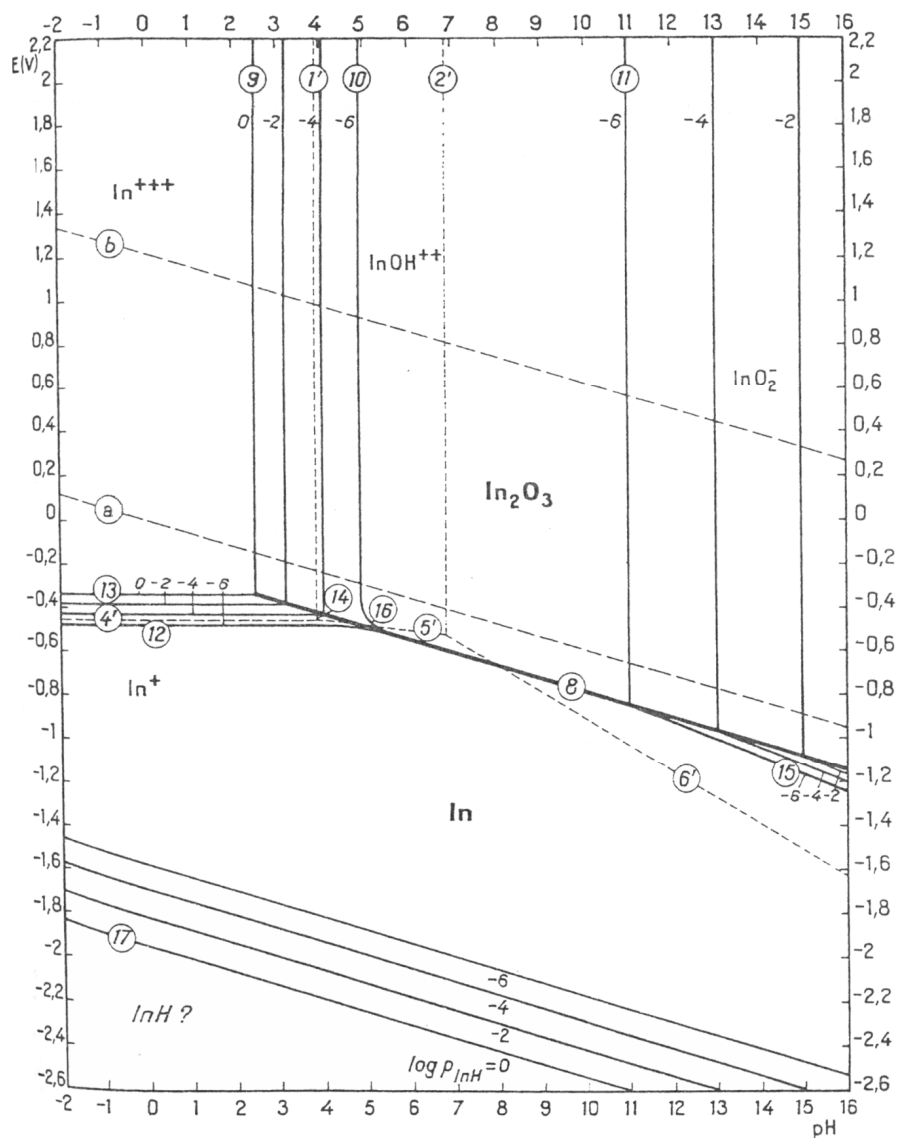


Fig. 99. Diagrama de Pourbaix del indio obtenido para un sistema acuoso a 25°C

Los límites de los dominios de predominio relativo de las sustancias disueltas esta dado por:

- 1':  $\text{In}^{3+}/\text{InOH}^{2+}$                       pH = 3.88
- 2':  $\text{InOH}^{2+}/\text{InO}_2^-$                       pH = 6.79

- **4'**:  $\text{In}^+/\text{In}^{3+}$   $E = -0.413$
- **5'**:  $\text{In}^+/\text{InOH}^{2+}$   $E = -0.330 - 0.0295 \text{ pH}$
- **6'**:  $\text{In}^+/\text{InO}_2^-$   $E = 0.262 - 0.1182 \text{ pH}$
- **7'**:  $\text{In}^{2+}/\text{In}^{3+}$   $E = -0.489$

Mientras que los límites del dominio de la estabilidad relativa entre el In y el  $\text{In}_2\text{O}_3$  que son dos sustancias sólidas está dado por:

- **8**:  $2\text{In} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$  **a.**  $E = -0.190 - 0.0591 \text{ pH}$   
**b.**  $E = -0.172 - 0.0591 \text{ pH}$

La solubilidad del In y de su óxido  $\text{In}_2\text{O}_3$  se define bajo las siguientes condiciones:

- **9**:  $2\text{In} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+$  **a.**  $\log(\text{In}^{3+}) = 7.73 - 3 \text{ pH}$   
**b.**  $\log(\text{In}^{3+}) = 8.65 - 3 \text{ pH}$
- **10**:  $2\text{InOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+$  **a.**  $\log(\text{InOH}^{2+}) = 3.85 - 2 \text{ pH}$   
**b.**  $\log(\text{InOH}^{2+}) = 4.77 - 2 \text{ pH}$
- **11**:  $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{InO}_2^- + 2\text{H}^+$  **a.**  $\log(\text{InO}_2^-) = -17.05 + \text{pH}$   
**b.**  $\log(\text{InO}_2^-) = -16.13 + \text{pH}$
- **12**:  $\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^+ + \text{e}^-$   $E = -0.139 + 0.0591 \log(\text{In}^+)$
- **13**:  $\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3\text{e}^-$   $E = -0.342 + 0.0197 \log(\text{In}^{3+})$
- **14**:  $\text{In} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InOH}^{2+} + \text{H}^+ + 3\text{e}^-$   $E = -0.27 - 0.02\text{pH} + 0.02 \log(\text{InOH}^{2+})$
- **15**:  $\text{In} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InO}_2^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^-$   $E = 0.146 - 0.079\text{pH} + 0.02 \log(\text{InO}_2^-)$
- **16**:  $2\text{In}^+ + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$  **a.**  $E = -0.216 - 0.089 \text{ pH} - 0.03 \log(\text{In}^+)$   
**b.**  $E = -0.189 - 0.089\text{pH} - 0.03 \log(\text{In}^+)$

Finalmente, los límites de los dominios de la estabilidad relativa del indio y del hidruro de indio ( $\text{InH}$ ), una sustancia sólida y otra gaseosa:

- **17**:  $\text{InH} \rightleftharpoons \text{In} + \text{H}^+ + \text{e}^-$   $E = -1.951 - 0.0591 \text{ pH} - 0.591 \log P_{\text{InH}}$

El único compuesto sólido del In(III) que aparece en la Fig. 99 es el óxido anhidro  $\text{In}_2\text{O}_3$ , el cual es probablemente la forma más estable del indio trivalente. De acuerdo con los valores de entalpía libre ( $\text{In}_2\text{O}_3 = -196400 \text{ cal}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = -193930 \text{ cal}$ ) el óxido hidratado  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{In}(\text{OH})_3$  es menos estable y tiende a convertirse en el óxido anhidro con una afinidad de 2.5 kcal.

## A2. ESTAÑO

El estaño es un metal plateado brillante con un tinte azulado, es suave, dúctil y maleable de estructura cristalina que puede ser enrollado en láminas de 0.0051 cm de espesor. La solubilidad de los óxidos de estaño tiene un valor mínimo de pH  $\sim 8.5$  y es la razón para que el metal sea resistente a la corrosión atmosférica debido a que este forma una película delgada de óxido sobre su superficie, sin embargo, el metal puede reaccionar con ácidos y bases fuertes<sup>91,105</sup>.

El estaño puede tener dos estados de oxidación  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{4+}$ , pero en solución el primer estado es más estable<sup>104</sup>. De acuerdo a las consideraciones termodinámicas, se sugieren varias reacciones de oxidación en las que se encuentran: una mezcla de óxidos  $\text{Sn}/\text{SnO}$  (-0.818 V/SCE) o  $\text{Sn}/\text{SnO}_2$  (-0.820 V/SCE) y una de hidróxidos  $\text{Sn}/\text{Sn}(\text{OH})_2$ . Las especies disueltas pueden precipitar en forma de óxidos o hidróxidos pero estos últimos son inestables y su deshidratación es rápidamente favorecida mientras que la hidratación de los óxidos es termodinámicamente improbable<sup>91</sup>(44 y 45).



La solubilidad de los óxidos e hidróxidos de estaño es limitada y se centra en pocas disoluciones ácidas o alcalinas<sup>91</sup>.

### Diagramas de Pourbaix para el estaño

Los electrodos utilizados (ITO nuevo, ITO CB e ITO PS) contienen Sn en forma de  $\text{SnO}_2$ , por lo que el comportamiento de este metal estará ligado al diagrama de Pourbaix que se muestra a continuación (Fig. 100). Como puede verse el Sn(IV) es prácticamente insoluble y permanece como  $\text{SnO}_2$  casi en todo el rango de pH, solubilizándose solo a pH extremadamente ácidos  $> 0$  o pH básicos  $< 12$ .









- **25''**: HCl/Cl<sub>2</sub> y Cl<sup>-</sup>                      E = 1.173 - 0.0295 pH - 0.0295 log C
- **28''**: Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>O y HClO                      E = 1.714 - 0.0591 pH
- **28'''**: Cl<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>O y ClO<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>                      E = 1.714 - 0.0591 pH

#### A4. DISOLUCIÓN PIRAÑA

La disolución piraña es una mezcla usada comúnmente para limpiar residuos orgánicos y recibe su nombre característico debido a la elevada velocidad para erradicar cualquier rastro de componentes orgánicos<sup>106</sup>. Debido a que la mezcla es fuertemente oxidante, esta remueve toda la materia orgánica y también puede aumentar el número de grupos hidroxilo de una superficie haciendo que ésta sea más hidrofílica<sup>31</sup>. La disolución piraña consiste en una mezcla de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%) con peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) en relaciones 4:1, 3:1 o hasta 7:1 o bien en lugar del peróxido de hidrógeno se puede utilizar persulfato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]. Una mezcla similar llamada "base piraña" consiste en una mezcla de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en relación 3:1<sup>106,107</sup>. El peróxido de hidrógeno se descompone rápidamente por lo que se debe usar una disolución fresca o bien una agotada en la cual se mantiene el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se agrega H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para que pueda seguir descomponiendo<sup>106</sup>.

La mezcla del ácido con el peróxido provoca la formación de ácido peroxodisulfúrico (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) que rápidamente forma el ácido de Caro (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) el cual se descompone en oxígeno atómico (O<sup>•</sup>). Esta especie es muy reactiva y es la responsable de la desaparición de la materia orgánica<sup>107</sup> (Fig.102).

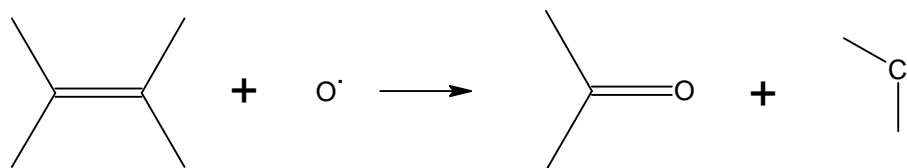


Fig. 102. Degradación de la materia orgánica a partir de la reacción con oxígeno atómico generado en la disolución piraña

## A5. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XRD)

El espectro de XRD obtenido para el ITO nuevo se muestra en la Fig. 103. De acuerdo con la base de datos JCPDS el patrón al que mejor se acopla a dicho espectro es el que corresponde al patrón de  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{SnO}_2$  como se muestra en la Fig. 104.

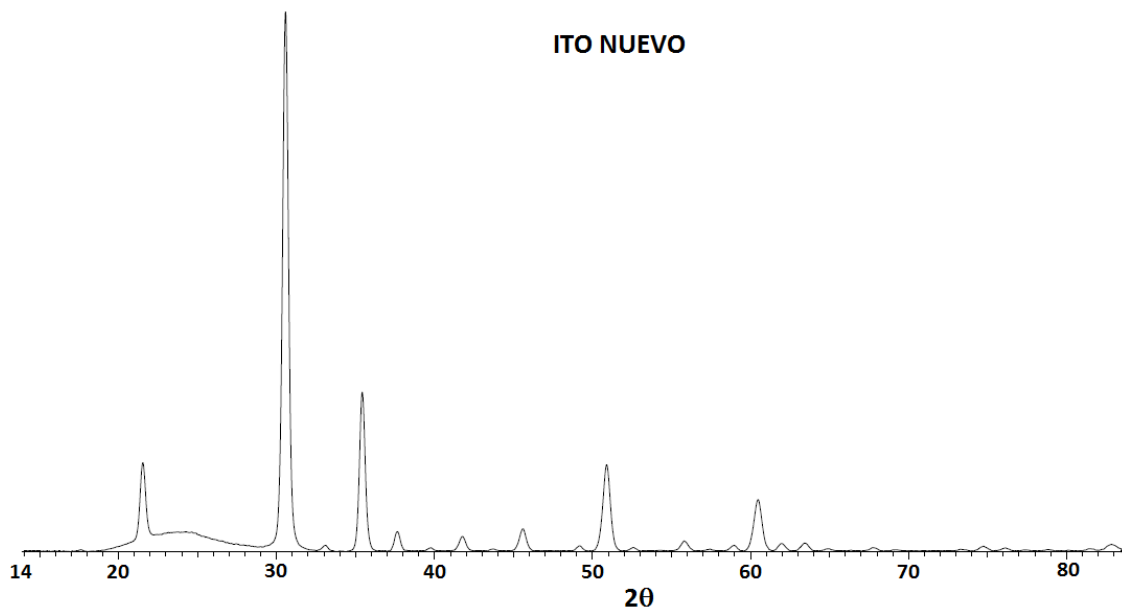


Fig. 103. Espectro de XRD para ITO nuevo

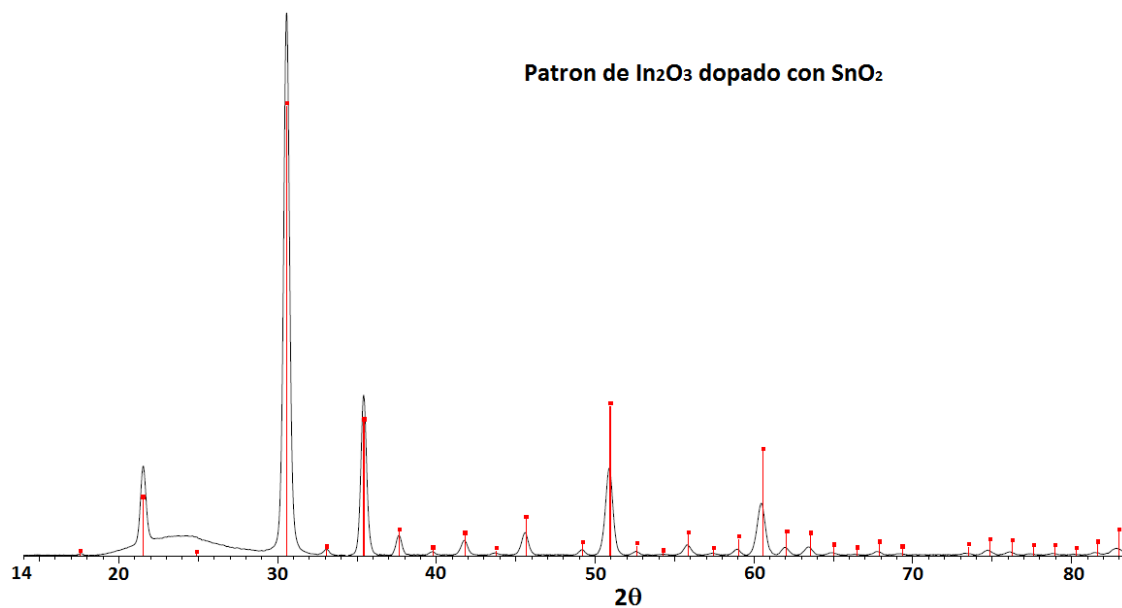


Fig. 104. Las líneas representan el patrón de XRD que se corresponden al  $\text{In}_2\text{O}_3$  dopado con  $\text{SnO}_2$

Cuando se obtuvo el espectro de XRD para el ITO SP (Fig. 105) vemos que el espectro es diferente al del ITO nuevo y no se logra acoplar a ningún patrón de ITO, sin embargo, se adaptó con bastante exactitud al patrón de  $\text{SnO}_2$  de la base de datos JCPDS (Fig. 106).

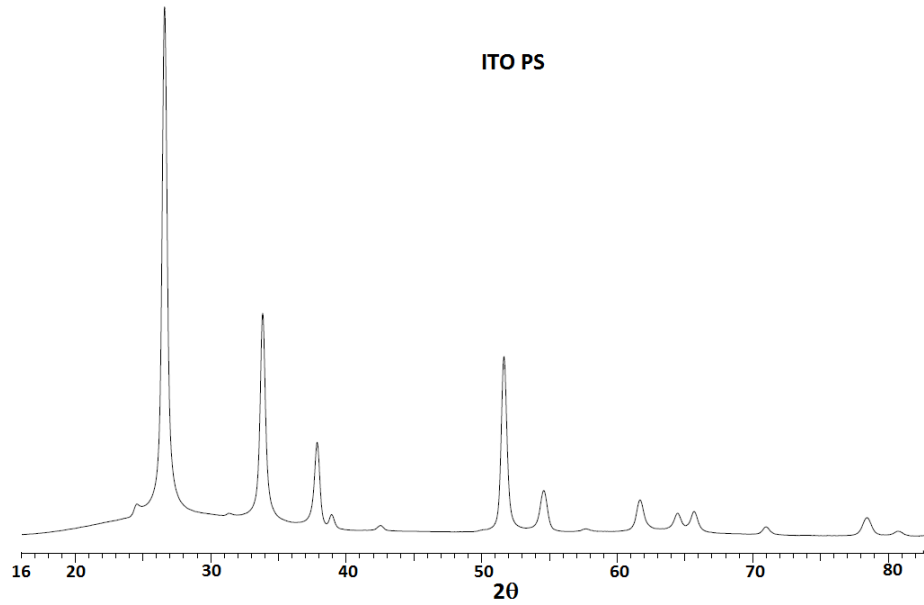


Fig. 105. Espectro de XRD del ITO PS

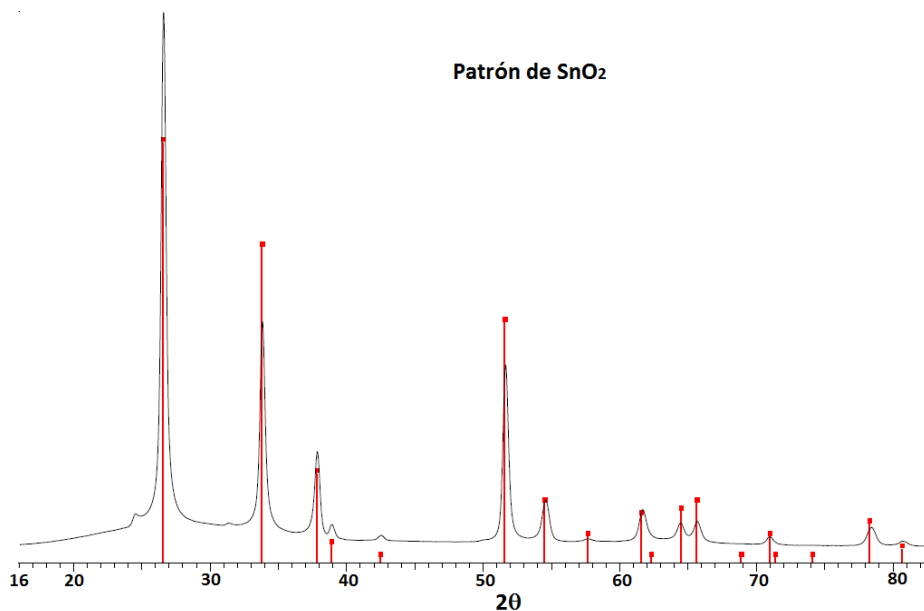


Fig. 106. Las líneas representan el patrón de XRD que se corresponde con el  $\text{SnO}_2$

Estos espectros confirman que el tratamiento con solución piraña cambia completamente la estructura del óxido original (ITO) debido a la pérdida del indio, sin embargo, luego del tratamiento se mantiene una capa cristalina de SnO<sub>2</sub>.

De acuerdo con el espectro de XRD encontrado por Pan *et al.*<sup>108</sup> (Fig. 107) el espectro de ITO tiene tres picos principales que aparecen a  $2\theta = 30.54, 35.41$  y  $50.95$ , siendo el primer pico el de mayor intensidad. Estos valores también coinciden con el espectro del ITO nuevo (Fig. 103). En función de dichos datos podemos decir que la estructura cristalina del In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado con SnO<sub>2</sub> es cúbica centrada en el cuerpo (BCC)<sup>108</sup>.

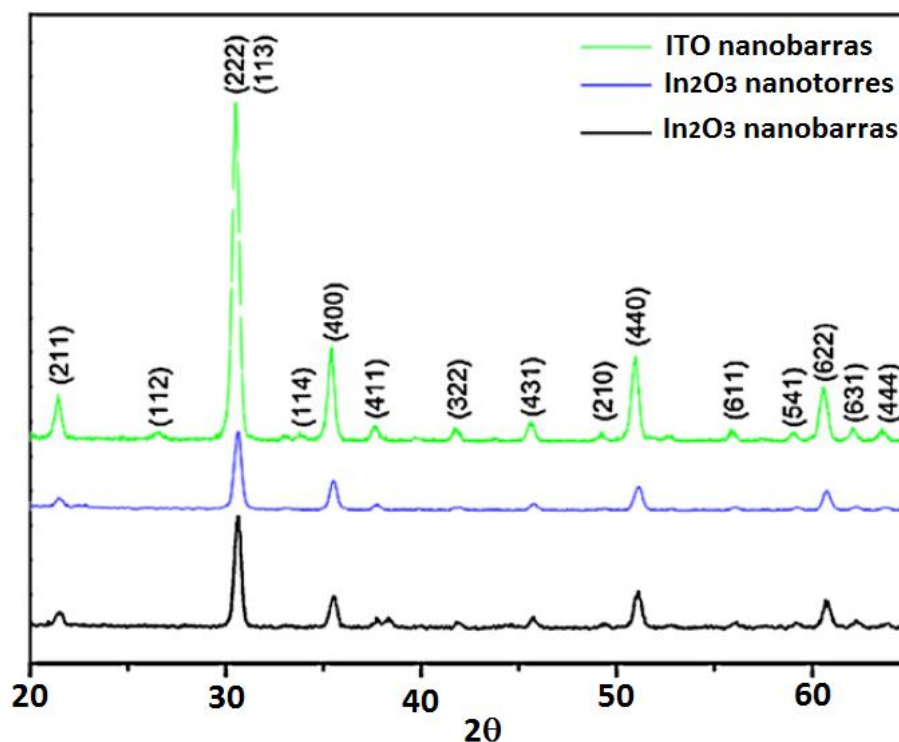


Fig. 107. Patrones de XRD para nanobarras de ITO, nanotorres de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y nanobarras de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por Pan *et al.*<sup>108</sup>, en donde se muestran los picos principales

De la misma manera, podemos comparar los resultados obtenidos aquí para el SnO<sub>2</sub> (Fig. 105) con los espectros obtenidos por Lee *et al.*<sup>109</sup> (Fig. 108). La estructura cristalina que se corresponde con este patrón es tetragonal.

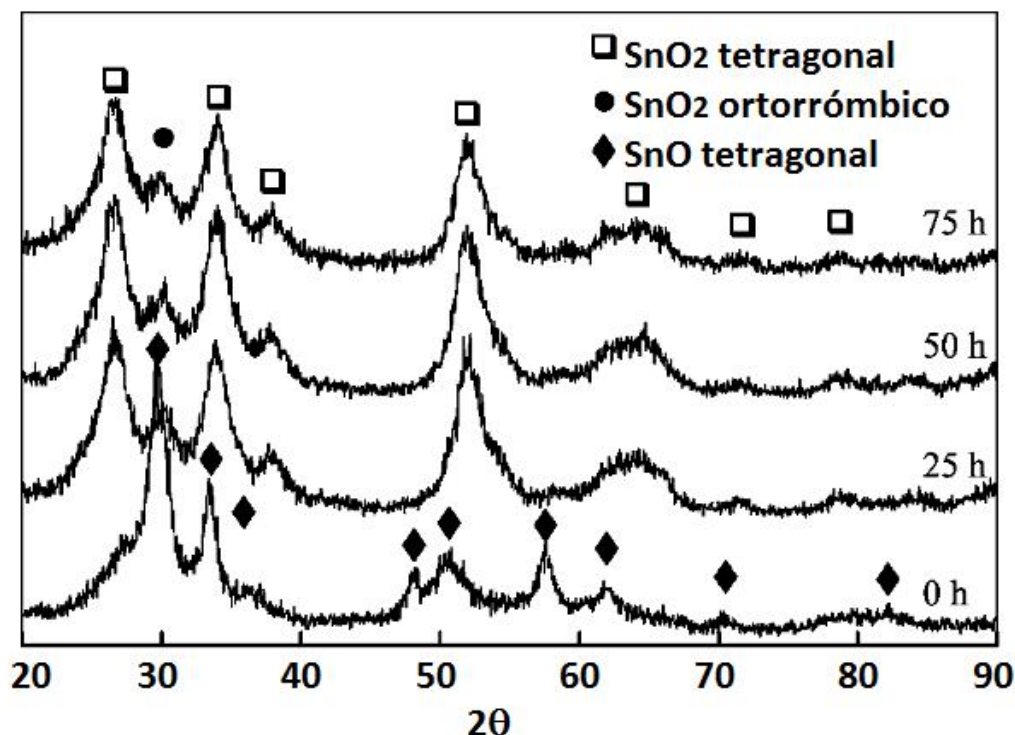


Fig. 108. Patrones de XRD de nanopartículas de óxido de indio preparadas a 0.02 kPa y un tratamiento posterior con calor a 320 °C por 25, 50 y 75 h. Espectros obtenidos por Lee *et al.*<sup>109</sup>

#### A.6 ANÁLISIS DE INDIO POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

Se analizó la PS utilizada para lavar 4 electrodos con PEDOT en la superficie y se obtuvo una concentración de In de  $105.5 \pm 4.9$  ppm. Estos resultados confirman que el indio se disuelve de la película de ITO durante el tratamiento con PS.

Como se describió en el fundamento teórico, varios procedimientos de recuperación de indio a partir de películas de ITO utilizan disoluciones ácidas incluidas el  $H_2SO_4$ . Pero uno de los procedimientos especificados para la limpieza de las películas de ITO es el uso de la disolución piraña como lo explica Donley *et al.*<sup>31</sup>. Sin embargo, basándonos en las evidencias obtenidas sabemos que este procedimiento daña el óxido de indio de la película de la película de ITO y libera el indio a la disolución. Por lo tanto si se quiere conservar la integridad de la capa de ITO se debe evitar este tipo de tratamiento de recuperación de los electrodos.





UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE QUÍMICA  
Departamento de Química Analítica  
Laboratorio 113 Métodos de Separación Inorgánicos

Página 1/1

INFORME DE RESULTADOS

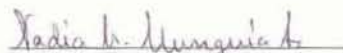
DR. BERNARDO A. FRONTANA URIBE  
CCIQS  
Laboratorio de Electroquímica  
Presente

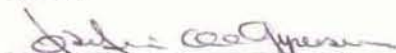
A continuación se presenta el Informe de Resultados de la determinación analítica de Indio en la muestra identificada como **Aguas de lavado de electrodo de  $\text{In}_2\text{O}_3$   $\text{SnO}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50:50)** con código interno 2013-03-10, que usted solicitó con fecha 7 de marzo de 2013.

Código Interno	Muestra	Concentración de In encontrada ( $\mu\text{g/mL}$ )
2013-03-10	Aguas de lavado de electrodo de $\text{In}_2\text{O}_3$ $\text{SnO}_2$ en $\text{H}_2\text{SO}_4$ (50:50)	$105.5 \pm 4.9$

Técnica utilizada: Espectroscopia de Absorción Atómica con flama y adición de estándar.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"  
Cd. Universitaria, D.F. a 15 de marzo de 2013

  
Q. Nadia M. Munguía Acevedo  
Analista

  
Dra. Josefina de Gyves y Marciniak  
Responsable del Laboratorio 113  
Métodos de Separación Inorgánicos

NOTA IMPORTANTE: No se debe reproducir el Informe de Resultados sin la aprobación escrita del Laboratorio 113 Métodos de Separación Inorgánicos. Es responsabilidad del usuario el uso adecuado de la información aquí descrita. Los resultados obtenidos son válidos para la muestra(s) analizada(s). La firma del presente informe de resultados implica la aceptación del resultado y cuenta con 15 días para cualquier aclaración.

## BIBLIOGRAFÍA

- 1 Park, J.-C. The Recovery of Indium Metal from ITO-scrap using Hydrothermal Reaction in Alkaline Solution. *Korean Chemical Society* **32**, 3796-3798 (2011).
- 2 Alfantazi, A. M. & Moskalyk, R. R. Processing of indium: a review. *Minerals Engineering* **16**, 687-694, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00168-7 (2003).
- 3 Li, X.-h., Zhang, Y.-j., Qin, Q.-l., Yang, J. & Wei, Y.-s. Indium recovery from zinc oxide flue dust by oxidative pressure leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **20**, **Supplement 1**, s141-s145, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60029-5 (2010).
- 4 Park, K.-S., Sato, W., Grause, G., Kameda, T. & Yoshioka, T. Recovery of indium from In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta* **493**, 105-108, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.003 (2009).
- 5 Hasegawa, H. *et al.* Recovery of indium from end-of-life liquid-crystal display panels using aminopolycarboxylate chelants with the aid of mechanochemical treatment. *Microchemical Journal* **106**, 289-294, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.08.010 (2013).
- 6 Virolainen, S., Ibane, D. & Paatero, E. Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* **107**, 56-61, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005 (2011).
- 7 Chagnon, M. J. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
- 8 Hsieh, S.-J., Chen, C.-C. & Say, W. C. Process for recovery of indium from ITO scraps and metallurgic microstructures. *Materials Science and Engineering: B* **158**, 82-87, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.019 (2009).
- 9 Ruan, J., Guo, Y. & Qiao, Q. Recovery of Indium from Scrap TFT-LCDs by Solvent Extraction. *Procedia Environmental Sciences* **16**, 545-551, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.075 (2012).
- 10 Terakado, O., Iwaki, D., Murayama, D. & Hirasawa, M. Indium Recovery from Indium Tin Oxide, ITO, Thin Film Deposited on Glass Plate by Chlorination Treatment with Ammonium Chloride. *Materials Transactions* **52**, 1655-1660 (2011).
- 11 Li, Y., Liu, Z., Li, Q., Liu, Z. & Zeng, L. Recovery of indium from used indium-tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy* **105**, 207-212, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.09.006 (2011).
- 12 Kang, H. N., Lee, J.-Y. & Kim, J.-Y. Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining. *Hydrometallurgy* **110**, 120-127, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.009 (2011).
- 13 Lee, C.-H. *et al.* Recovery of indium from used LCD panel by a time efficient and environmentally sound method assisted HEBM. *Waste Management* **33**, 730-734, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.002 (2013).
- 14 Kusic, H., Koprivanac, N. & Bozic, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV- and ozone-based technologies. *Chemical Engineering Journal* **123**, 127-137 (2006).
- 15 Comminellis, C. & Chen, G. *Electrochemistry for the Environment*. Springer (2010).

- 16 Kim, J. S. *et al.* Characterisation of the properties of surface-treated indium-tin oxide thin films. *Synthetic Metals* **101**, 111-112, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01127-8 (1999).
- 17 Ginley, D., S. Handboob of Transparent Conductors. *Springer* (2010).
- 18 Lany, S. & Zunger, A. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Physical Review Letters* **98**, 045501 (2007).
- 19 Rahnamaye Aliabad, H. A., Asadi, Y. & Ahmad, I. Quasiparticle optoelectronic properties of pure and doped indium oxide. *Optical Materials* **34**, 1406-1414, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.02.038 (2012).
- 20 Burstein, E. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Physical Review* **93**, 632-633 (1954).
- 21 Bakr, N. *et al.* Determination of the optical parameters of a-Si:H thin films deposited by hot wire-chemical vapour deposition technique using transmission spectrum only. *Pramana* **76**, 519-531, doi:10.1007/s12043-011-0024-4 (2011).
- 22 Tauc, J. & Menth, A. States in the gap. *Journal of Non-Crystalline Solids* **8-10**, 569-585, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0022-3093(72)90194-9 (1972).
- 23 O'Leary, S. K. & Lim, P. K. On determining the optical gap associated with an amorphous semiconductor: A generalization of the Tauc model. *Solid State Communications* **104**, 17-21, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00268-8 (1997).
- 24 Escobedo Morales, A., Sánchez Mora, E. & Pal, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicana de Física S* **53**, 18-22 (2007).
- 25 Zhao, J., Guo, W., Li, J., Chu, H. & Tu, Y. Study of the electrochemically generated chemiluminescence of reactive oxygen species on indium tin oxide glass. *Electrochimica Acta* **61**, 118-123 (2012).
- 26 Martínez, M. A., Herrero, J. & Gutiérrez, M. T. Electrochemical stability of indium tin oxide thin films. *Electrochimica Acta* **37**, 2565-2571 (1992).
- 27 Gao, W. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy investigation on indium tin oxide films under cathodic polarization in NaOH solution. *Thin Solid Films* **520**, 6916-6921 (2012).
- 28 Senthilkumar, M., Mathiyarasu, J., Joseph, J., Phani, K. L. N. & Yegnaraman, V. Electrochemical instability of indium tin oxide (ITO) glass in acidic pH range during cathodic polarization. *Materials Chemistry and Physics* **108**, 403-407 (2008).
- 29 Omanović, S. & Metikoš-Huković, M. Thin oxide films on indium: impedance spectroscopy investigation of reductive decomposition. *Thin Solid Films* **266**, 31-37, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06642-X (1995).
- 30 Christou, V. *et al.* High resolution x-ray photoemission study of plasma oxidation of indium--tin--oxide thin film surfaces. *Journal of Applied Physics* **88**, 5180-5187 (2000).
- 31 Donley, C. *et al.* Characterization of Indium-Tin Oxide Interfaces Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Redox Processes of a Chemisorbed Probe Molecule: Effect of Surface Pretreatment Conditions. *Langmuir* **18**, 450-457, doi:10.1021/la011101t (2001).
- 32 Santos, I. D., Afonso, J. C. & Dutra, A. J. B. Behavior of a Ti/RuO<sub>2</sub> anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation.

- Separation and Purification Technology* **76**, 151-157, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.10.001 (2010).
- 33 Abdelwahab, O., Amin, N. K. & El-Ashtouky, E. S. Z. Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *Journal of Hazardous Materials* **163**, 711-716, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.016 (2009).
- 34 Li, M., Feng, C., Hu, W., Zhang, Z. & Sugiura, N. Electrochemical degradation of phenol using electrodes of Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt and Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 455-462, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.063 (2009).
- 35 Comninellis, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta* **39**, 1857-1862, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1 (1994).
- 36 Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., Machado, S. A. S., Olivi, P. & Motheo, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. *Journal of Hazardous Materials* **137**, 565-572, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.045 (2006).
- 37 Iniesta, J., González-García J., Expósito, E., Montiel, V. & Aldaz, A. Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO<sub>2</sub> anodes. *Water Research* **35**, 3291-3300, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00043-4 (2001).
- 38 Zoski, C. G. Handbook of Electrochemistry. *Elsevier* (2007, New Mexico ).
- 39 Habibi, M. H. & Talebian, N. Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films. *Dyes and Pigments* **73**, 186-194 (2007).
- 40 Habibi, M. H., Talebian, N. & Choi, J.-H. Characterization and photocatalytic activity of nanostructured indium tin oxide thin-film electrode for azo-dye degradation. *Thin Solid Films* **515**, 1461-1469 (2006).
- 41 Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israilides, C., Zorpas, A. & Karlis, P. Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation. *Journal of Hazardous Materials* **98**, 191-199 (2003).
- 42 Bejankiwar, R., Lalman, J. A., Seth, R. & Biswas, N. Electrochemical degradation of 1,2-dichloroethane (DCA) in a synthetic groundwater medium using stainless-steel electrodes. *Water Research* **39**, 4715-4724, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.012 (2005).
- 43 Kee-Rong, W., Chung-Hsuang, H., Chung-Wei, Y., Chien-Chung, W. & Jiing-Kae, W. Effect of N,C-ITO on Composite N,C-TiO<sub>2</sub>/N,C-ITO/ITO Electrode Used for Photoelectrochemical Degradation of Aqueous Pollutant with Simultaneous Hydrogen Production. *International Journal of Photoenergy* **2012**, doi:10.1155/2012/829327 (2011).
- 44 Legrini, O., Oliveros, E. & Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews* **93**, 671-698, doi:10.1021/cr00018a003 (1993).
- 45 Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H. & Comninellis, C. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO<sub>2</sub> electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry. *Electrochemistry Communications* **9**, 1969-1974, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2007.05.008 (2007).
- 46 Costa, C. R. & Olivi, P. Effect of chloride concentration on the electrochemical treatment of a synthetic tannery wastewater. *Electrochimica Acta* **54**, 2046-2052, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.033 (2009).

- 47 Bandara, J., Wansapura, P. T. & Jayathilaka, S. P. B. Indium tin oxide coated conducting glass electrode for electrochemical destruction of textile colorants. *Electrochimica Acta* **52**, 4161-4166 (2007).
- 48 Ma, H. & Wang, B. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. *Journal of Hazardous Materials* **132**, 237-243, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.09.043 (2006).
- 49 Naimi, M., Innocent, C. & Akretche, D. E. Chloride behaviour in electromembrane treatment of brine issued from desalination plants. *Journal of Applied Electrochemistry* **40**, 1079-1083 (2010).
- 50 Pourbaix, M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. *Natl Assn of Corrosion 2nd English ed.* (1974).
- 51 Li, J. *et al.* Efficient Visible Light Degradation of Rhodamine B by a Photo-Electrochemical Process Based on a Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Nanoplate Film Electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 6832-6836, doi:10.1021/jp070694z (2007).
- 52 Li, X. Z., He, C., Graham, N. & Xiong, Y. Photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution using a Au-TiO<sub>2</sub>/ITO film. *Journal of Applied Electrochemistry* **35**, 741-750 (2005).
- 53 Raghupathi, P. S., George, J. & Menon, C. S. Effect of substrate temperature on the electrical and optical properties of reactively evaporated tin oxide thin films. *Indian Journal of Pure & Applied Physics* **43**, 620-623 (2005).
- 54 Kötzt, R., Stucki, S. & Carcer, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **21**, 14-20, doi:10.1007/bf01103823 (1991).
- 55 Kundu, V. S., Dhiman, R. L., Singh, D., Maan, A. S. & Arora, S. Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles via sol-gel method using ethanol as solvent. *International Journal of Advance Research in Science and Engineering* **2** (2013).
- 56 Mishra, R. L., Sheo, M. K. & Prakash, S. G. Optical and gas sensing characteristics of tin oxide nano-crystalline thin film. *Journal of Ovonic Research* **5**, 77-85 (2009).
- 57 Comninellis, C. & Pulgarin, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub>, anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **23**, 108-112, doi:10.1007/bf00246946 (1993).
- 58 Swartz, W. E. X-ray photoelectron spectroscopy. *Analytical Chemistry* **45**, 788A-800a, doi:10.1021/ac60331a001 (1973).
- 59 Mohai, M. Development and Applications of Quantitative x-ray Photoelectron Spectroscopy. *PhD Thesis - Institute of Materials and Environmental Chemistry Chemical Research Center Hungarian Academy of Sciences.*
- 60 Van Grieken, R. E. & Markowics, A. A. Handbook of X-Ray Spectrometry. *Marcel Dekker, Inc.* (2002).
- 61 Bejital, T. S., Ramji, K., Kessman, A. J., Sierros, K. A. & Cairns, D. R. Corrosion of an amorphous indium tin oxide film on polyethylene terephthalate at low concentrations of acrylic acid. *Materials Chemistry and Physics* **132**, 395-401, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.043 (2012).
- 62 Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review* **13**, 40-44, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0961-1290(00)80006-X (2000).

- 63 Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D. & Gauthier, C. A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging. *Micron* **38**, 390-401, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2006.06.008 (2007).
- 64 Egerton, R. F. Physical Principles of Electron Microscopy. *Springer* (2005).
- 65 Bard, A. J. & Faulkner, L. R. Electrochemical methods : fundamentals and applications. *John Wiley & Sons* (2001).
- 66 Brett, C., M.A & Brett, A. M. O. ELECTROCHEMISTRY Principles, Methods and Applications. *Oxford* (1993).
- 67 Wang, J. Analytical Electrochemistry. *Wiley-VCH* (2006).
- 68 Bagotsky, V. S. Fundamentals of Electrochemistry *Wiley-Interscience* (2006, New Jersey).
- 69 Trasatti, S. & Petrii, O. A. Real Surface Area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry* **63**, 711-734 (1991).
- 70 Palma-Cando, A. U. Electrodepositos de Poli-3,4-Etilendioxitiofeno (PEDOT) sobre electrodos transparentes de óxido de indio y estaño como ánodos en celdas fotovoltaicas orgánicas de heterounión en el bulto. *Tesis de Maestría* (2013).
- 71 Metikoš-Huković, M. & Omanović, S. Thin indium oxide film formation and growth: Impedance spectroscopy and cyclic voltammetry investigations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **455**, 181-189, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(98)00274-5 (1998).
- 72 Omanović, S. & Metikoš-Huković, M. Indium as a cathodic material: catalytic reduction of formaldehyde. *Journal of Applied Electrochemistry* **27**, 35-41, doi:10.1023/a:1026410831040 (1997).
- 73 Omanović, S. & Metikoš-Huković, M. The ionic conductance of barrier anodic oxide films on indium. *Solid State Ionics* **78**, 69-78, doi:http://dx.doi.org/10.1016/0167-2738(95)00009-U (1995).
- 74 Omanovic, S. & Metikos-Hukovic, M. A study of the kinetics and mechanisms of electrocrystallization of indium oxide on an in situ prepared metallic indium electrode. *Thin Solid Films* **458**, 52-62, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.271 (2004).
- 75 Piercy, R. & Hampson, N. A. The electrochemistry of indium. *Journal of Applied Electrochemistry* **5**, 1-15, doi:10.1007/BF00625955 (1975).
- 76 Chung, Y.-H. & Lee, C.-W. Electrochemical behaviours of Indium. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **3**, 1-13, doi:10.5229/JECST.2012.3.1.1 (2012).
- 77 Luong, J. H. T., Male, K. B. & Glennon, J. D. Boron-doped diamond electrode: synthesis, characterization, functionalization and analytical applications. *Analyst* **134**, 1965-1979 (2009).
- 78 Pleskov, Y. V. Electrochemistry of Diamond: A Review. *Russian Journal of Electrochemistry* **38**, 1275-1291, doi:10.1023/a:1021651920042 (2002).
- 79 Kraft, A., Hennig, H., Herbst, A. & Heckner, K. H. Changes in electrochemical and photoelectrochemical properties of tin-doped indium oxide layers after strong anodic polarization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **365**, 191-196 (1994).
- 80 Folcher, G., Cachet, H., Froment, M. & Bruneaux, J. Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical oxidation of chlorides. *Thin Solid Films* **301**, 242-248 (1997).

- 81 Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P. A., Rodrigo, M. A. & Ch, C. Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **150**, D79-D83 (2003).
- 82 Michaud, P. A. *et al.* Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **33**, 151-154, doi:10.1023/a:1024084924058 (2003).
- 83 Pettine, M., Millero, F. J. & Macchi, G. Hydrolysis of tin(II) in aqueous solutions. *Analytical Chemistry* **53**, 1039-1043 (1981).
- 84 Wood, S. A. & Samson, I. M. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* **28**, 57-102, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2003.06.002 (2006).
- 85 Babar, A. R. *et al.* Structural and optoelectronic properties of antimony incorporated tin oxide thin films. *Journal of Alloys and Compounds* **505**, 416-422, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.091 (2010).
- 86 Assia, S., Ratiba, O., El Mahdi, M. & Mohamed, K. Optical Reflectance of Pure and Dopen Tin Oxide: From Thin Films to Poly Crystalline Silicon/Thin Film Device. *International Journal of Chemical and Biological Engineering* **2** (2009).
- 87 Huang, J.-L., Pan, Y., Chang, J. Y. & Yau, B.-S. Annealing effects on properties of antimony tin oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* **184**, 188-193, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.004 (2004).
- 88 Kang, M., Kim, I., Chu, M. & Kim, S. W. Optical properties of sputtered indium-tin-oxide thin films. *Journal of the Korean Physical Society* **59**, 3280-3283 (2011).
- 89 Salehi, H., Aryadoust, M. & Farbod, M. Electronic and structural properties of tin dioxide in cubic phase. *Iranian Journal of Science & Technology* **34**, 131-138 (2010).
- 90 Wang, Y., Ramos, I. & Santiago-Aviles, J. J. Optical bandgap and photoconductance of electrospun tin oxide nanofibers. *Journal of Applied Physics* **102**, 093517 (2007).
- 91 Drogowska, M., Ménard, H. & Brossard, L. Electrochemical behaviour of tin in bicarbonate solution at pH 8. *Journal of Applied Electrochemistry* **21**, 84-90, doi:10.1007/BF01103835 (1991).
- 92 Cartaxo, M. A. M. *et al.* Phenol electrooxidation on Fe-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin film electrodes in alkaline medium. *Chemosphere* **86**, 341-347, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.09.040 (2012).
- 93 Kušić, H., Koprivanac, N., Lončarić Božić, A. & Selanec, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 632-644 (2006).
- 94 Kõrbahti, B. K. & Tanyolaç, A. Continuous electrochemical treatment of phenolic wastewater in a tubular reactor. *Water Research* **37**, 1505-1514, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00523-7 (2003).
- 95 Li, C. & Hoffman, M. Z. One-Electron Redox Potentials of Phenols in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6653-6656, doi:10.1021/jp983819w (1999).
- 96 Belhadj Tahar, N. & Savall, A. Mechanistic Aspects of Phenol Electrochemical Degradation by Oxidation on a Ta/PbO<sub>2</sub> Anode. *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 3427-3434, doi:10.1149/1.1838822 (1998).

- 97 Belhadj Tahar, N., Abdelh di, R. & Savall, A. Electrochemical polymerisation of phenol in aqueous solution on a Ta/PbO<sub>2</sub> anode. *Journal of Applied Electrochemistry* **39**, 663-669, doi:10.1007/s10800-008-9706-0 (2009).
- 98 Ferreira, M., Varela, H., Torresi, R. M. & Tremiliosi-Filho, G. Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds. *Electrochimica Acta* **52**, 434-442, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.05.025 (2006).
- 99 Zareie, M. H., K rbahti, B. K. & Tanyola , A. Non-passivating polymeric structures in electrochemical conversion of phenol in the presence of NaCl. *Journal of Hazardous Materials* **87**, 199-212, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00278-3 (2001).
- 100 Comninellis, C. & Pulgarin, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry* **21**, 703-708, doi:10.1007/bf01034049 (1991).
- 101 Hakomori, S. i. THE ELECTRODE POTENTIAL OF INDIUM AGAINST INDIUM CHLORIDE SOLUTIONS. *Journal of the American Chemical Society* **52**, 2372-2376, doi:10.1021/ja01369a025 (1930).
- 102 Hepler, L. G., Hugus, Z. Z. & Latimer, W. M. The Stability of the Lower Oxidation States of Indium in Aqueous Solution. *Journal of the American Chemical Society* **75**, 5652-5654, doi:10.1021/ja01118a053 (1953).
- 103 Biedermann, G. & Wallin, T. On the Equilibrium  $\text{In}^{3+} + 2\text{In}_{(s)} \leftrightarrow 3\text{In}^+$ . *Acta Chemica Scandinavica* **14**, 594-608, doi:10.3891/acta.chem.scand.14-0594 (1960).
- 104 Han, K. N., Kondoju, S., Park, K. & Kang, H.-m. Recovery of Indium from Indium/Tin Oxides Scrap by Chemical Precipitation. *Gosystem Engineering* **5**, 93-98 (2002).
- 105 Schwartz, M. Encyclopedia of Materials, Parts and Finishes. *CRC Press* (London, 2002).
- 106 Kern, W. Handbook of semiconductor wafer cleaning technology. *Noyes Publications* (New Jersey, 1993).
- 107 Hoffman, D. M., Singh, B. & Thomas, J. H. Handbook of Vacuum Science and Technology. *Academic Press* (San Diego, 1998).
- 108 Pan, K.-Y., Lin, L.-D., Chang, L.-W. & Shih, H. C. Studies on the optoelectronic properties of the thermally evaporated tin-doped indium oxide nanostructures. *Applied Surface Science* **273**, 12-18, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.149 (2013).
- 109 Lee, K.-M., Lee, D.-J. & Ahn, H. XRD and TEM studies on tin oxide (II) nanoparticles prepared by inert gas condensation. *Materials Letters* **58**, 3122-3125, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.002 (2004).