



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

Diseño de óxidos metálicos y su impacto en el consumo energético del proceso de degradación de efluentes

MODALIDAD DE GRADUACIÓN: TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I. Q. DORA ALICIA GARCÍA OSORIO

TUTORA PRINCIPAL:
Dra. Margarita Miranda Hernández, IER-UNAM

MÉXICO, D. F. ABRIL 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Marina Elizabeth Rincón González

Secretario: Dr. Raúl Suárez Parra

Vocal: Dra. Margarita Miranda Hernández

1^{er.} Suplente: Dr. Ignacio González Martínez

2^{do.} Suplente: Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano

El presente trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Energías Renovables de la
Universidad Nacional Autónoma de México

TUTORA DE TESIS:

Dra. Margarita Miranda Hernández

FIRMA

Agradecimientos especiales:

Esta tesis se realizó en el laboratorio de Química del Instituto de Energías Renovables (IER), de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección de la Doctora Margarita Miranda Hernández, Coordinación de Superficies, Interfases y Materiales Compuestos. Departamento de Materiales Solares, IER, UNAM.

Las actividades de este trabajo de tesis formaron parte de las actividades descritas en los siguientes proyectos:

1. Nombre del Proyecto: **“Electrocatalizadores soportados en matrices micro y nanoestructuradas carbono”**.

Institución u organismo financiador: CONACYT 0167485

Convocatoria de proyectos de Ciencia Básica 2011

Período: 2012- 2014.

2. Nombre del Proyecto: **“Desarrollo y estudio de interfases electrocatalíticas, para el diseño óptimo de celdas de electrolisis”**. Ref: IN201815

Institución u organismo financiador: Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA-UNAM

Periodo: 2015-2017

Dora Alicia García Osorio agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la BECA otorgada para la realización de este trabajo de tesis.

Índice

Agradecimientos especiales:	3
Índice	I
Glosario de Términos	III
<i>Lista de constantes:</i>	<i>IV</i>
Índice de Figuras	V
Índice de tablas	IX
Resumen	X
Difusión del tema	XI
1. <i>Memorias en extenso congresos nacionales</i>	<i>XI</i>
2. <i>Participaciones en congresos nacionales</i>	<i>XI</i>
3. <i>Participaciones en congresos internacionales</i>	<i>XII</i>
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Contaminación del agua debido a la industria textil	1
1.2 Métodos de tratamiento de los efluentes textiles	3
1.3 Método electroquímico.....	6
1.3.1. <i>Ventajas/Desventajas</i>	6
1.3.1 <i>Materiales de electrodo</i>	7
1.3.2 <i>Composición del efluente textil</i>	8
Antecedentes.....	9
<i>Óxido de estaño como material de electrodo</i>	11
Hipótesis:.....	15
Objetivos generales del trabajo de tesis:.....	15
<i>Objetivo específicos:</i>	15
Capítulo 2 Marco teórico	16
2.1. Mecanismos de activación de agua	16
2.1.1. <i>Activación del agua mediante una adsorción disociativa:</i>	16
2.1.2. <i>Activación del agua mediante una descarga electrolítica:</i>	17
2.2. Mecanismo de oxidación de moléculas orgánicas	18
2.2.1. <i>Electrólisis directa</i>	18
2.2.2. <i>Electrólisis indirecta</i>	19
2.3. Modelo de Butler-Volmer	21
2.4. Modelo de Stern-Geary	23
2.5 Modelo de Shub-Reznik.....	24
2.6 Determinación del área electroactiva	25
2.6.1 <i>Ecuación de Randles-Sevcik</i>	26
2.6.2 <i>Ecuación de Cottrell</i>	26
2.7 Modelo de Mott-Schottky	27

Capítulo 3 Metodología experimental.....	29
3.1 Fabricación de los materiales electrocatalíticos de SnO ₂ -Sb	29
3.1.1 Síntesis del citrato de estaño	30
3.1.2 Pretratamiento del sustrato metálico.....	31
3.1.3 Elaboración de los materiales electrocatalíticos.....	32
3.2 Caracterización fisicoquímica de los DSA1-4.....	35
3.3 Caracterización electroquímica de los DSA1-4	36
Capítulo 4 Caracterización mediante XRD y SEM del SnO₂-Sb_xO_y	39
4.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	39
4.2 Microscopía de barrido de electrones (SEM).....	46
Capítulo 5 Caracterización electroquímica de los ánodos de SnO₂-Sb_xO_y en diferentes electrolitos.....	53
5.1 Sistema electrolítico 1M H ₂ SO ₄	54
5.1.1 Activación electroquímica de los DSA1-4	54
5.1.2 Evaluación de la pendiente de Tafel en OER.....	65
5.2 Sistema electrolítico 10 ⁻² M K ₄ Fe(CN) ₆ , 1M KNO ₃	71
Determinación del área electroactiva de los DSA1-4.....	77
5.3 Sistema electrolítico: 5 ppm de RNO, 0.01 M Fosfatos, pH=7	82
Capítulo 6 Evaluación de la capacidad catalítica de los ánodos SnO₂-Sb_xO_y	93
6.1 Sistema electrolítico: 0.42 M Na ₂ SO ₄ , pH=11	94
6.1.1 Determinación de la resistencia de los ánodos de SnO ₂ -Sb _x O _y	94
6.1.2 Determinación de las propiedades semiconductoras del SnO ₂ -Sb _x O _y	98
6.2 Efluente textil real: oxidación electroquímica del colorante azul reactivo 19	105
6.2.1 Proceso de teñido	105
6.2.2 Caracterización del efluente textil real que contiene al colorante azul reactivo 19	107
Capítulo 7 Conclusiones	111
Capítulo 8 Bibliografía.....	114

Glosario de Términos

Símbolo	Significado	Unidades
[Az19]	Concentración del colorante azul reactivo 19	ppm
α	Constante de Tafel	
ac	Corriente alterna	A
A_E	Área electroactiva	cm^2
A_G	Área geométrica	cm^2
b	Pendiente de Tafel	V década ⁻¹
B	Anchura del pico a altura media	radianes
C_0	Concentración inicial de la especie electroactiva	$mol\ cm^{-3}$
C_H	Capacitancia de la doble capa de Helmholtz	$\mu F\ cm^{-2}$
C_m	Capacitancia estimada durante el experimento	$\mu F\ cm^{-2}$
C_s	Capacitancia del electrodo	$\mu F\ cm^{-2}$
C_{SC}	Capacitancia del espacio carga	$\mu F\ cm^{-2}$
d_p	Diámetro del cristal	nm
D_R	Coefficiente de difusión	$cm^2\ s^{-1}$
E_{ap}	Potencial aplicado	V
E_{fb}	Potencial de banda plana	V
E_g	Ancho de banda prohibida	eV
E_m	Potencial en dónde se hizo la perturbación de EIS	V
E_{OCP}	Potencial de circuito abierto	V
E_P	Potencial de pico	V
E_{Pa}	Potencial de pico anódico	V
E_{Pc}	Potencial de pico catódico	V
I_F	Corriente faradáica o de transferencia de carga	A
I_{nonF}	Corriente capacitiva o de acumulación de carga	A
I_{pa}	Corriente de pico anódico	A
I_{pc}	Corriente de pico catódico	A
j	Densidad de corriente	$A\ cm^{-2}$
j_0	Densidad de corriente de intercambio	$A\ cm^{-2}$
k	Constantes de velocidad	$mol\ s^{-1}$
n	Número de electrones transferidos	
N_d	Densidad de donadores	cm^{-3}
Π	Polarización	V
Q_{OH}	Carga utilizada para la formación de OH [*]	C
Q_T	Carga total	C
R^*	Resistencia sin compensar del sistema electroquímico	$\Omega\ cm^2$
R_d	Reflectancia difusa	
T	Temperatura absoluta	298 K
t	Tiempo	s
Z_{im}	Componente imaginaria de la medición de impedancia	

Abreviación	Significado
Abs.	Absorbancia
AC	Ácido cítrico
AR19	Colorante azul reactivo 19
BC-PM	Brush coating pyrolysis method
BDD	Diamante dopado con boro, por sus siglas en inglés
CF	Calcinación final
COT	Carbono orgánico total
CVD	Depósito por vapor químico
DC-PM	Dip coating pyrolysis method
DQO	Demanda química de oxígeno
DSA	Ánodo dimensionalmente estable, por sus siglas en inglés
ED	Electrodepósito
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
EG	Etilenglicol
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
FWMH	Full Width at Half Maximum
IIOHSG	Interpenetrating inorganic–organic hybrid sol–gel
Me	Contenido total de iones estaño y antimonio que posee el precursor polimérico
OER	Reacción de evolución de oxígeno
•OH	Radicales hidroxilo
P	Composición de la mezcla que contiene las sales metálicas de estaño y antimonio
RNO	N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina
S	Secado
SC-PM	Spray coating pyrolysis method
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SSE	Electrodo de referencia de sulfatos saturado
TT	Tratamiento térmico
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría lineal
XRD	Difracción de rayos X

Lista de constantes:

Símbolo	Significado	Magnitud
c	Velocidad de la luz	$3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
F	Constante de Faraday	96485 C/mol
h	Constante de Plank	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
k*	Constante de Scherrer	0.89
k_B	Constante de Boltzmann	$1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
NA	Número de Avogadro	$6.02 \times 10^{22} \text{ mol}^{-1}$
q	Carga del electrón	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
R	Constante de los gases ideales	$8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
λ	Longitud de la onda de radiación	1.541
ε_r	Permitividad relativa	9.8 para el SnO ₂
ε₀	Permitividad del vacío	$8.8542 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$

Índice de Figuras

Figura 1.1: Principales procesos que se realizan en la cadena de producción de la industria textil.	2
Figura 1.2: Número de publicaciones relacionadas con el tratamiento electroquímico de colorantes orgánicos en efluentes textiles reales y sintéticos en el periodo de 2009-2013. (Brillas & Martínez-Huitile, 2015)	4
Figura 1.3: Principales métodos empleados en la remoción de colorantes orgánicos de las aguas residuales. (Brillas & Martínez-Huitile, 2015)	5
Figura 1.4: Aplicación de las diferentes tecnologías de tratamiento de agua en función de la carga orgánica (Fryda, y otros, 2003)	6
Figura 1.5: Molécula del colorante Azul Reactivo 19	9
Figura 1.6: Mecanismo de desactivación de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅ (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014)	13
Figura 2.1: Representación gráfica del mecanismo de electro-oxidación directa. (Comninellis & Chen, <i>Electrochemistry for the Environment</i> , 2010)	19
Figura 2.2: Representación gráfica del mecanismo de electro-oxidación indirecta: (a) mediante la generación de radicales hidroxilo, (b) a través de mediadores inorgánicos (Comninellis & Chen, <i>Electrochemistry for the Environment</i> , 2010)	20
Figura 2.3: Determinación experimental de los parámetros cinéticos utilizando las ecuaciones de Tafel.	23
Figura 3.1: Proceso de síntesis del citrato de estaño (USA Patente n° 3 213 120, 1965).	31
Figura 3.2: Proceso de limpieza de las placas de titanio.	32
Figura 3.3: Proceso de elaboración las películas de óxido de antimonio dopado con antimonio: (a) propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003); (b) modificación realizada en este trabajo de tesis	33
Figura 3.4: Celda de tres electrodos empleada en la caracterización electroquímica de DSA1-4.	36
Figura 4.1: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1*-4* utilizando el método propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003), indicado en la figura 3.3a. Resultados obtenidos utilizando ángulo rasante a 1.5°.	40
Figura 4.2: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1-4 modificando la metodología propuesta por (Rodrigues & Olivi, 2003). Resultados obtenidos utilizando ángulo rasante a 1.5°.	41
Figura 4.3: (a) Celda unitaria del SnO ₂ . Terminaciones estequiométricas de los planos: (b)-(110) y (c)-(101).	42
Figura 4.4: Variación del tamaño del cristal (a) y parámetros de red (b) en función del contenido de Sb(III) en el material de electrodo	43

Figura 4.5: Imágenes de SEM para un menor (a) y mayor (b) acercamiento de una placa de titanio después del pretratamiento químico.	46
Figura 4.6: DSA1-4 sintetizados por el método Pechini soportados sobre titanio.	47
Figura 4.7: Imágenes de SEM (x500) correspondientes a los electrodos de óxido de estaño con diferentes cantidades de antimonio (DSA1-4).	48
Figura 4.8: Imágenes de SEM correspondientes a los electrodos de óxido de estaño con diferentes cantidades de antimonio: (a-a'') DSA1 (0%at. Sb), (b-b'') DSA3 (10%at. Sb) y (c-c'') DSA4 (15%at. Sb). Obtenidas a diferentes aumentos (a-c) x20k, (a'-c') x100k, (a''-c'') x500k.	49
Figura 4.9: Representación de la formación de la superficie tipo “mud-crack” de los DSA1-4.	50
Figura 4.10: Imagen de SEM del DSA3 (10%at. Sb) y sus espectros de EDS: (a-b) fueron obtenidos de manera puntual y (c) considera una zona mayor.	51
Figura 5.1: Comparación de los diferentes ciclos voltamperométricos requeridos para conseguir respuestas reproducibles sobre los electrodos DSA1-4. Respuestas obtenidas en 0.1M H ₂ SO ₄ a 20mV/s	55
Figura 5.2: Mecanismo de la reacción de oxidación sobre los ánodos de óxidos metálicos: (1) Formación de los radicales OH [•] ; (2) Transferencia del oxígeno proveniente del radical OH [•] hacia la red del óxido de estaño (formación de un sitio con un mayor estado de oxidación); (3) Evolución de oxígeno por la oxidación electroquímica de las especies OH [•] ; (4) Evolución de oxígeno por la descomposición química del sitio de mayor estado de oxidación. (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997)	56
Figura 5.3: Comparación del barrido lineal del primer ciclo de los electrodos DSA1-4. Respuestas obtenidas en 0.1M H ₂ SO ₄ a 20mV/s.	57
Figura 5.4: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1-4 recién sintetizados, obtenidos utilizando la técnica de 2θ.	58
Figura 5.5: Comparación del ciclo 30 para el DSA1 (0%at. Sb) y 40 para los demás materiales de electrodo: (a) todo el intervalo de potencial estudiado (-0.2V hasta 2V), (b) zona de potencial I correspondiente a los procesos capacitivos. Respuestas obtenidas en 0.1M H ₂ SO ₄ a 20mV/s.	59
Figura 5.6: Comparación de diferentes densidades de corriente asociadas a potenciales de oxidación del agua que presentan los óxidos de estaño-óxido de antimonio sintetizados por diferentes técnicas. Valores obtenidos a partir de voltamperometrías cíclicas. La información detallada está contenida en la tabla 5.2.	60
Figura 5.7: (a) Comparación de las respuestas de voltamperometría de barrido lineal obtenidas sobre los DSA1-4 en 0.1M H ₂ SO ₄ a 1mV/s. (b) Acercamiento de la zona marcada en color azul.	65
Figura 5.8: Comparación de las respuestas voltamperométricas en coordenadas η vs. Log (j) correspondientes a los DSA1-4, obtenidas a partir de la figura 4.6.	66

Figura 5.9: Determinación gráfica de la caída óhmica sin compensar $d\eta/dj$ vs. $1j$ considerando las curvas de voltamperometría lineal de la figura 4.6 para los electrodos DSA1-4.	68
Figura 5.10: Curvas de voltamperometría lineal antes y después de llevar a cabo la corrección por caída óhmica	69
Figura 5.11: Modificación de las respuestas voltamperométricas coordinadas η vs. $\log(j)$ cuando se considera resistencia específica sin compensar por unidad de área (R^*)	69
Figura 5.12: Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida sobre los electrodos DSA1-4, en el sistema $10^{-2} K_4Fe(CN)_6$, $1M KNO_3$ a $50mV/s$.	71
Figura 5.13: Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido ($10, 50, 100, 150$ y $200 mV/s$), obtenidas utilizando un electrodo de platino y los electrodos DSA2-4. Respuestas obtenidas en $10^{-2} K_4Fe(CN)_6$, $1M KNO_3$.	72
Figura 5.14: ΔE_p en función de la velocidad de barrido, valores obtenidos a partir de la figura 5.13.	73
Figura 5.15: Densidad de corriente capacitiva (j_C) en función de la velocidad de barrido (v), para un potencial de $-0.35V$ vs. SSE. Valores obtenidos a partir de la figura 5.13.	75
Figura 5.16: Relaciones de I_{pc}/I_{pa} vs. v de los DSA1-4. Respuestas obtenidas a partir de la figura 5.13.	76
Figura 5.17: Corriente de pico anódica (j_{pc}) vs. raíz cuadrada de velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Valores obtenidos a partir de la figura 5.13	79
Figura 5.18: (a) Transitorios de corriente obtenidos para el DSA4 (15%at. Sb), (b) relación que guarda la corriente i en función de $1t$.	80
Figura 5.19: Comparación de los transitorios de corriente teóricos obtenidos con el ajuste no lineal mediante el algoritmo SIMPLEX de la ecuación 5.9 y un transitorio experimental.	81
Figura 5.20: (a) Espectros de absorción obtenidos para diferentes concentraciones de RNO. (b) Variación de la concentración de RNO (ppm) en función de la absorbancia a $400nm$.	83
Figura 5.21: Comparación de las respuestas voltamperométricas en ausencia (línea punteada) y en presencia (línea sólida) de RNO, obtenidas sobre los DSA1-DSA4 en $0.1M$ fosfatos de $pH=7$ a $20mV/s$	84
Figura 5.22: Espectros de absorbancia relacionados a la oxidación del RNO sobre el DSA4 (15%Sb) aplicando diferentes pulsos de potencial, obtenidos cada 10 minutos.	85
Figura 5.23: Reacción de oxidación del RNO aplicando diferentes pulsos de potencial, utilizando los DSA1-4 con una velocidad de rotación del electrodo de $500 rpm$.	86
Figura 5.24: Relación entre C_{RNO} vs. t para las reacciones de orden cero (a) y $\ln(C_{RNO})$ vs. t para la reacción de orden uno (b) y coeficiente de correlación obtenido para cada caso.	87

Figura 5.25: Comparación en la eficiencia de corriente de la reacción de oxidación del RNO obtenida sobre los DSA2-4, en función del tiempo.	90
Figura 6.1: Diagramas de Nyquist obtenidos en el E_{OCP} de los DSA1-4, con una perturbación de $\pm 10mV$ en el electrolito 0.42M Na_2SO_4 de $pH=11$.	95
Figura 6.2: Ajustes de impedancia con circuitos equivalentes (indicados en cada figura) correspondientes a los DSA1-4, obtenidos utilizando software Buckam en el electrolito 0.42M Na_2SO_4 de $pH=11$.	96
Figura 6.3: Comparación de los valores de resistencia determinados mediante EIS (R' indicada en gris) y el modelo de Shub-Reznik (R^* marcada en morado) de los DSA1-4.	97
Figura 6.4: Logaritmo de la frecuencia asociada a la máxima capacitancia de la doble capa (C_m) en función del contenido de Sb(III) en los DSA1-4. Resultados obtenidos a partir de la tabla 6.1.	98
Figura 6.5: Comparación de las respuestas voltamperométricas de los DSA1-4 en el sistema 0.42 M Na_2SO_4 , $pH=11$ a $20mV/s$.	99
Figura 6.6: Relación entre $1/C^2$ vs. E_m de los DSA1-4, correspondientes a la frecuencia donde se manifiesta la máxima capacitancia de la doble capa, en el sistema 0.42 M Na_2SO_4 de $pH=11$.	100
Figura 6.7: Diagrama de bandas de óxido de estaño-antimonio policristalino con diferente cantidad de antimonio (Naghavi, Marcel, Dupont, Leriche, & Tarascon, 2003).	102
Figura 6.8: Gráfica TAUC para los DSA1-4 sintetizados por el método Pechini.	103
Figura 6.9: Diagrama de bandas de los DSA1-4 determinados en 0.42 M Na_2SO_4 , $pH=11$.	104
Figura 6.10: Representación de las reacciones de competencia que ocurren entre la forma reactiva e hidrolizada del colorante azul reactivo 19 (Pelegri, Peralta-Zamora, Andrade, Reyes, & Durán, 1999)	106
Figura 6.11: Proceso de teñido de una fibra de algodón con el colorante azul reactivo 19	107
Figura 6.12: Efluente textil real y su espectro de adsorción.	107
Figura 6.13: (a) Espectros de absorbancia obtenidos para diferentes concentraciones de colorante azul reactivo 19 y (b) curva de calibración.	108
Figura 6.14: Contribución que cada componente del efluente textil aporta al carbono orgánico total.	109
Figura 6.15: Disminución de la concentración del azul reactivo 19 y del COT en función del tiempo, utilizando el DSA4 (15%Sb) y aplicando una densidad de corriente de $5mA/cm^2$	110
Figura 6.16: Carbono Orgánico Total que aporta cada componente del efluente textil sintético.	110

Índice de tablas

Tabla 1.1: Porcentaje de fijación de los color en función del tipo de colorante	3
Tabla 2.1: Poder oxidante del material anódico en medio ácido (Cominellis & Chen, 2010).....	18
Tabla 3.1: Nomenclatura y relación molar Sn(II)/ Sb(III) utilizada en la preparación de los DSA1-4.....	34
Tabla 4.1: Tamaño de cristal y parámetros de red(a, c) y volumen de la celda unitaria (V) del SnO ₂ depositado sobre los DSA1-4	43
Tabla 4.2: Parámetros de red (a, c) y volumen de la celda unitaria (V) de SnO ₂ que contienen el ~5%at.Sb.....	45
Tabla 4.3: Composición de los electrodos DSA1-4, valores obtenidos a partir de un estudio de EDS.....	52
Tabla 5.1: Comparación de densidades de corriente correspondientes a 2V vs. NHE, las cuales fueron obtenidas a partir de voltamperometrías cíclicas en diferentes sistemas electrolíticos.....	61
Tabla 5.2: Comparación de densidades de corriente asociadas a potenciales de oxidación del agua que presentan los ánodos de óxido de estaño-óxido de antimonio, información obtenida a partir de voltamperometrías cíclicas en diferentes sistemas electrolíticos.....	62
Tabla 5.3: Comparación de las pendientes de Tafel de los DSA1-4 obtenidas en 0.1M H ₂ SO ₄ a 1mV/s, con y sin considerar la caída óhmica.	67
Tabla 5.4: Pendientes de Tafel reportadas utilizando óxido de estaño-óxido de antimonio	70
Tabla 5.5: Potenciales de pico anódico y catódico del [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ reportados en la literatura.....	74
Tabla 5.6: Coeficiente de difusión del ion [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ (D _R) y área electroactiva (A _E) determinados utilizando la ecuación de Randles-Sevcik y Cotrell. D _R : 6.5x10 ⁻⁶ cm ² /s*. Área geométrica del electrodo: 0.196 cm ²	78
Tabla 5.7: Constante de velocidad (k) obtenida para la reacción de oxidación del RNO sobre los DSA1-4 para los diferentes potenciales aplicados.....	88
Tabla 5.8: Potenciales de circuito abierto (E _{OCP} /V vs. SSE) y valores de polarización que sufrió cada material de electrodo debido al potencial impuesto.....	88
Tabla 6.1: Valores de los ajustes de los espectros de impedancia de los DSA1-4 obtenidos en el electrolito 0.42M Na ₂ SO ₄ , pH=11	95
Tabla 6.2: Densidad de donadores (N _d) y potencial de banda plana (E _{fb}) de los DSA-4 determinados mediante el modelo de Mott-Schottky en el sistema 0.42 M Na ₂ SO ₄ de pH=11	101
Tabla 6.3: Densidad de donadores (N _d) y potencial de banda plana (E _{fb}) reportados para SnO ₂ -Sb _x O _y	102
Tabla 6.4: Ancho de banda prohibida de los DSA1-4, determinada mediante reflectancia difusa.....	104
Tabla 6.5: Composición del efluente textil	106

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización electroquímica y evaluación electrocatalítica de una familia de óxido de estaño con diferente cantidad de Sb(III), para su uso como ánodos en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos, específicamente de colorantes textiles.

La modificación del método Pechini permitió obtener sólo la fase del óxido de estaño, donde la sustitución del Sb^{5+} por Sn^{4+} provoca la disminución de los parámetros de red, además el Sb(III) induce también una disminución del tamaño del cristal. Una caracterización típica de semiconductores puso en evidencia la coexistencia de iones de Sb^{5+} y Sb^{3+} y se determinó que el dopante desplaza el potencial de banda plana hacia potenciales más positivos, pero no presenta ningún efecto considerable en el ancho de banda prohibida. Sin embargo el estado de oxidación de los iones de antimonio impacta directamente en la conductividad, ya que la presencia de iones Sb^{5+} induce una mayor disminución en la resistencia del material de electrodo y cuando coexisten los iones de Sb^{5+} y Sb^{3+} y este valor permanece casi constante y parece ser independiente de la cantidad de dopante.

Los DSA1-4 requieren de un menor número de ciclos para estabilizar la superficie en comparación con los reportados en la literatura en 1 M H_2SO_4 . Se determinó la pendiente de Tafel y el método propuesto por (Shub & Reznik, 1985) permitió eliminar la contribución de la caída óhmica de la OER y de la resistencia del material de electrodo. Se determinó que el dopante disminuye este parámetro sin llegar a ser de 120mV/década.

El efecto del dopante en el material de electrodo se estudió con el par redox redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ y se determinó que a medida que se incrementa la cantidad de dopante en el electrodo mejora la reversibilidad, la eficiencia de la reacción expresada el área electroactiva, sin embargo también se induce un incremento de la corriente capacitiva. Por otro lado, la capacidad electrocatalítica de los DSA1-4 depende de los radicales hidroxilo que se puedan generar, entonces se utilizó N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina (RNO), se encontró que el incremento en el contenido de Sb(III) genera una mayor cantidad de $\cdot\text{OH}$, sin embargo disminuye la eficiencia de corriente (Q_{OH}/Q_t), sugiriendo así que el Sb(III) produce un cambio en el mecanismo de oxidación del agua.

Finalmente la caracterización electroquímica, así como la evaluación de la capacidad catalítica mediante moléculas modelo permitió seleccionar el mejor material anódico DSA4 (15%at. Sb), el cual fue utilizado en la degradación de un efluente textil real que contiene el colorante azul reactivo 19 y demás aditivos, sin embargo no se removió por completo el color, ni se alcanzó la completa mineralización, esto debido al gran contenido de COT y a la complejidad del efluente real. Por esta razón trabajos futuros contemplan utilizar un efluente sintético que permita tener un mejor control sobre las condiciones experimentales y de esta manera conocer la influencia que tiene cada uno de los aditivos en la reacción de oxidación del colorante.

Difusión del tema

1. Memorias en extenso congresos nacionales

D. A. García Osorio, M. Miranda-Hernández. Oxidación del azul reactivo 19 contenido en un efluente textil real utilizando ánodos de SnO_2 con diferente cantidad de Sb. XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 8th Meeting of the Mexican Section ECS, pp. 1-13, 2015.

D. A. García Osorio, M. Miranda-Hernández. Influencia de las propiedades semiconductoras en el desempeño electrocatalítico del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ en la degradación de compuestos orgánicos. XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 9th Meeting of the Mexican Section ECS, pp. 1-13, 2016.

2. Participaciones en congresos nacionales

XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 8th Meeting of the Mexican Section ECS. Boca del Río, Veracruz, México. Del domingo 7 Junio al viernes 12 de Junio del 2015. Oxidación del azul reactivo 19 contenido en un efluente textil real utilizando ánodos de SnO_2 con diferente cantidad de Sb. **D. A. García Osorio**, M. Miranda-Hernández. Modalidad oral.

XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 8th Meeting of the Mexican Section ECS. Boca del Río, Veracruz, México. Del domingo 7 Junio al viernes 12 de Junio del 2015. Evaluación del desempeño fotocatalítico del TiO_2 dopado con Fe, Cu y Ag en la oxidación de efluentes textiles reales. **D. A. García Osorio**, J. C. Calva Yáñez, M. Miranda-Hernández, M.E. Rincón. Modalidad oral.

XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 9th Meeting of the Mexican Section ECS. Monterrey, Nuevo León, México. Del domingo 29 de mayo al viernes 3 de junio del 2016. Influencia de las propiedades semiconductoras en el desempeño electrocatalítico del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ en la degradación de compuestos orgánicos. **D. A. García Osorio**, M. Miranda-Hernández. Modalidad oral.

3. Participaciones en congresos internacionales

64rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Querétaro, México, del Domingo 8 al Viernes 13 de Septiembre del 2013, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in textile wastewater with auxiliary compounds by means of SnO₂-Carbon anodes. **D. A. García Osorio**, M. Miranda Hernández. Modalidad Poster

MicroEchem 2013. New Processes and Materials Based on Electrochemical Concepts at the Microscopic Level, Amealco, Querétaro, México, del Domingo 15 al Miércoles 18 de Septiembre del 2013, Influence of anode composition in the electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in textile wastewater with auxiliary compounds, **D. A. García Osorio**, M. Miranda Hernández. Modalidad Oral.

3rd Latin-American Congress on Photocatalysis, Photoelectrochemistry and Photobiology, San Luis Potosí, México del domingo 14 al viernes 17 de Octubre del 2014. Reactive blue 19 oxidation: Electrochemical vs. Photocatalytic treatment. **D. A. García Osorio**, M. Miranda Hernández. Modalidad Poster.

XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Heredia, Costa Rica, del domingo 14 al viernes 18 de marzo de 2016, en San José, Costa Rica. Estudio de la influencia del dopante en la respuesta electrocinética de los ánodos de SnO₂-Sb utilizando N,N-Dimetil-4-nitrosoanilina como reacción de prueba, **D. A. García Osorio**, M. Miranda-Hernández. Modalidad Oral.

Capítulo 1 Introducción

El agua es un recurso natural no renovable; su sobreexplotación para las actividades humanas ha provocado la escasez en ciertas zonas geográficas, así como su contaminación. Ciertas industrias, como la farmacéutica, la textil y la alimenticia, por mencionar algunas, generan en sus procesos considerables cantidades de aguas residuales, donde los contaminantes que predominan son los compuestos orgánicos.

1.1 Contaminación del agua debido a la industria textil

Específicamente la industria textil es uno de los sectores más antiguos y de mayor complejidad, ya que está formado principalmente por pequeñas y medianas empresas, en consecuencia es un sector muy fragmentado y heterogéneo.

La industria textil y de la confección abarca una extensa cadena industrial que va desde la obtención de materias primas textiles (fibras químicas), pasando por la producción de los diversos productos intermedios (hilados, tejidos, no tejidos), hasta la obtención de los artículos textiles finales con aplicaciones en campos tan diversos como:

- Textiles para indumentaria
- Textiles para hogar y decoración
- Textiles para uso técnico

En cada una de las etapas de transformación, las materias primas textiles se ven sometidas a una serie de tratamientos en los que intervienen productos químicos que se disuelven o dispersan en agua y es utilizada como transporte. Por esta razón, los procesos químico-textiles o de **ennoblecimiento textil** se denominan habitualmente procesos en húmedo (wet processes) y a las industrias de este sector, se les conoce como industrias del Ramo del Agua.

En la figura 1 se indica de forma simplificada, los principales procesos de la cadena de producción de la industria textil, los cuales definen los diferentes subsectores en que se divide la rama textil.

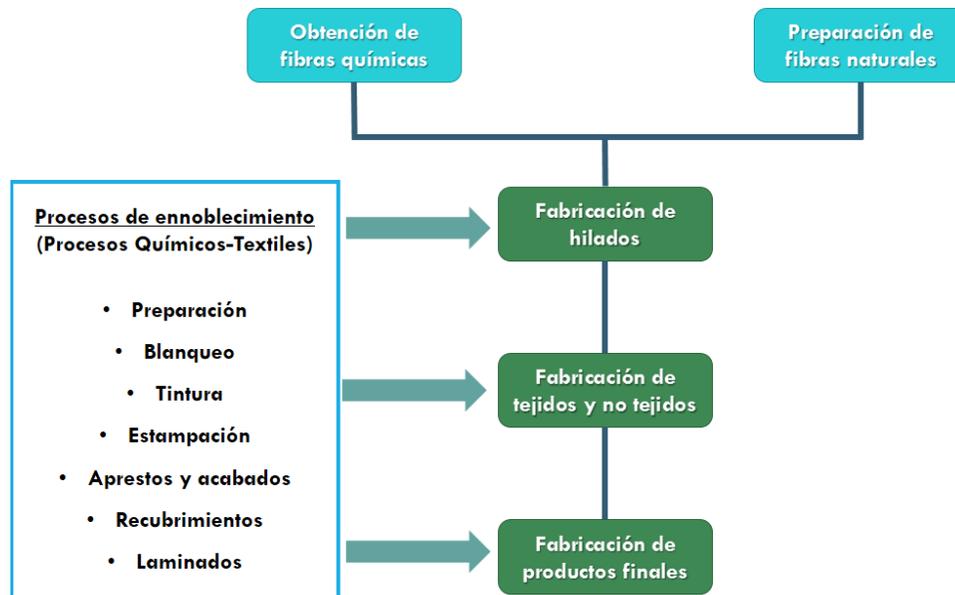


Figura 1.1: Principales procesos que se realizan en la cadena de producción de la industria textil.

Los principales aspectos ambientales del subsector de ennoblecimiento son:

- *Consumo de agua:* muy variable, en promedio 125m³ por tonelada de producto.
- *Consumo de energía:* calentamiento baños, secado y curado.
- *Generación de residuos sólidos:* envases, mermas, residuos de limpieza, lodos.
- *Emisiones atmosféricas:* derivados de procesos de combustión y de procesos que involucran disolventes
- *Generación de aguas residuales:* que contienen el doble de carga de materia orgánica en comparación con un efluente doméstico

La cantidad de agua consumida en los diferentes procesos y el impacto ambiental del efluente varía dependiendo de la fibra en cuestión, el proceso y el tipo de maquinaria empleada. De todos los problemas generados, aquellos que tienen una mayor incidencia sobre el medio ambiente son alto el consumo de agua y la generación de aguas residuales que poseen con cargas contaminantes elevadas (Walters, Santillo, & Johnston, 2005).

En términos generales, las aguas residuales generadas en los procesos de ennoblecimiento, exceptuando el lavado de lana de esquila, se caracterizan por:

- Gran variabilidad de caudal y carga contaminante.
- Bajo contenido en materias coloidales y en suspensión.
- Aguas generalmente coloreadas.
- Carga orgánica media, aproximadamente el doble de un agua residual urbana.
- Generalmente, no contienen productos tóxicos.
- Baja concentración de nutrientes.
- Exentas de microorganismos patógenos.

No obstante, las aguas residuales generadas por la industria textil presentan importantes diferencias cualitativas y cuantitativas, dependiendo del subsector que se contemple y del proceso seguido en cada caso.

Los porcentajes de fijación del colorante varían considerablemente dependiendo de los diferentes tipos de colorante, siendo especialmente bajos en el caso de los colorantes reactivos y los colorantes sulfurosos, como es el caso del colorante azul reactivo 19. Los efluentes de tintura, así como los asociados a los lavados posteriores, contienen cierta cantidad de colorante no fijado; en la tabla 1 se indican dichos porcentajes reportados por varias asociaciones y compañías.

Tabla 1.1: Porcentaje de fijación de los color en función del tipo de colorante

Tipos de colorantes		EPA	OECD	ATV	Bayer*	Euratex	Spain
Ácidos	Lana	10	7-20	7-20	--	5-15	5-15
	Poliamida	20					
Básicos		1	2-3	2-3	2	--	0-2
Directos		30	5-20	5-30	10	5-35	5-20
Dispersos**	Acetato	25	8-20	8-20	5	1-15	0-10
	Pes 1 bar	15					
	Pes HT	5					
Azoicos		25	5-10	5-10	--	10-25	10-25
Reactivos	Algodón	50-60	20-50	5-50	5-50	20-45	10-35
	Lana					3-10	
Premetalizados		10	2-5	2-5	5	2-15	5-15
Mordentables		--	--	1-2	--	--	5-10
Tina		25	5-20	5-20	--	5-30	5-30
Sulfurosos		25	30-40	30-40	--	10-40	15-40

Nomenclatura utilizada en la tabla 1: **EPA:** US Environmental Protection Agency; **OECD:** Organization for Economic Cooperation and Development; **ATV:** Abwasser Technische Vereinigung (Waste Water Technical Association); * Ahora Dystar (Incluye BASF); ** Existen nuevos colorantes reactivos con elevadas fijaciones

Actualmente, se encuentran disponibles en el mercado más de 100 000 colorantes textiles, con una producción anual mundial que supera las 7×10^5 toneladas; los cuales poseen estructuras muy variadas y complejas, ya que algunos de ellos fueron diseñados para resistir a la degradación producida por agentes químicos, son poco biodegradables y además son muy solubles en agua (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

1.2 Métodos de tratamiento de los efluentes textiles

Históricamente la contaminación antropogénica del agua se ha tratado con métodos convencionales: procesos biológicos, floculación-precipitación, cloración o adsorción en

carbón activo, por citar algunas tecnologías de uso común. Sin embargo, en ciertas ocasiones este tipo de tecnologías no son eficaces bien sea por la alta toxicidad del efluente a tratar o porque con las tecnologías disponibles no es posible alcanzar los requerimientos de vertido requeridos. Cada vez es más común la presencia de compuestos persistentes en las aguas de consumo, aguas superficiales o en los efluentes de las depuradoras, siendo esta una prueba fehaciente de la necesidad de procesos más intensivos para la destrucción de sustancias contaminantes. (Sogaard, 2014)

En las últimas décadas las tecnologías de oxidación avanzada se han consolidado como una alternativa eficiente en la destrucción de sustancias tóxicas que poseen una alta estabilidad química y/o una baja biodegradabilidad. El mecanismo de oxidación está basado en gran parte en la generación de los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales son capaces de destruir e incluso de mineralizar cualquier contaminante orgánico; este tipo de reacciones se caracterizan por su no selectividad y altas velocidades de reacción (desde 10^7 hasta $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$). De aquí se desprende su amplio uso en tratamientos terciarios y especialmente en las plantas depuradoras de ciertas industrias, así como en la remediación de suelos contaminados, aguas subterráneas o superficiales y sustancias gaseosas. En este sentido, las tecnologías de oxidación avanzada se están consolidando como una de las más eficaces y versátiles opciones en el tratamiento de efluentes contaminados, especialmente los de origen industrial. (Poyatos, y otros, 2010)

Específicamente para el caso de colorantes textiles, las principales tecnologías que se han propuesto para tratar este tipo de efluentes industriales se describen de manera general en la figura 1.3, dónde se consideran a los procesos de oxidación avanzada, así como el método electroquímico. Este último ha generado gran interés en la comunidad científica, en base al creciente número de publicaciones relacionadas con la oxidación electroquímica, tal como se muestra en la figura 1.2 (Brillas & Martínez-Huitle, 2015).

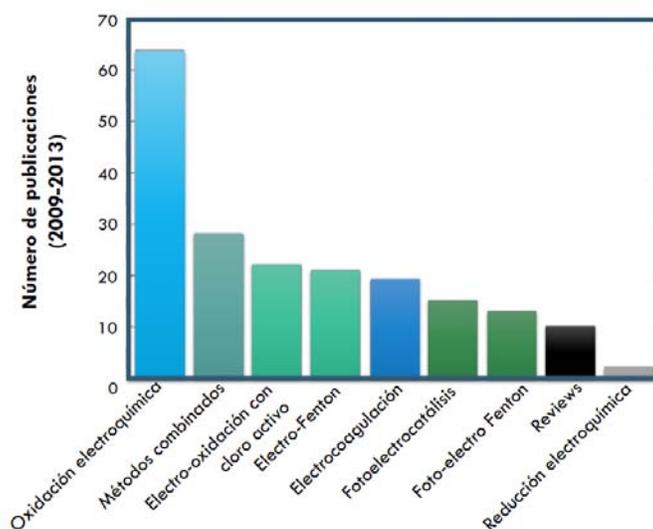


Figura 1.2: Número de publicaciones relacionadas con el tratamiento electroquímico de colorantes orgánicos en efluentes textiles reales y sintéticos en el periodo de 2009-2013. (Brillas & Martínez-Huitle, 2015)

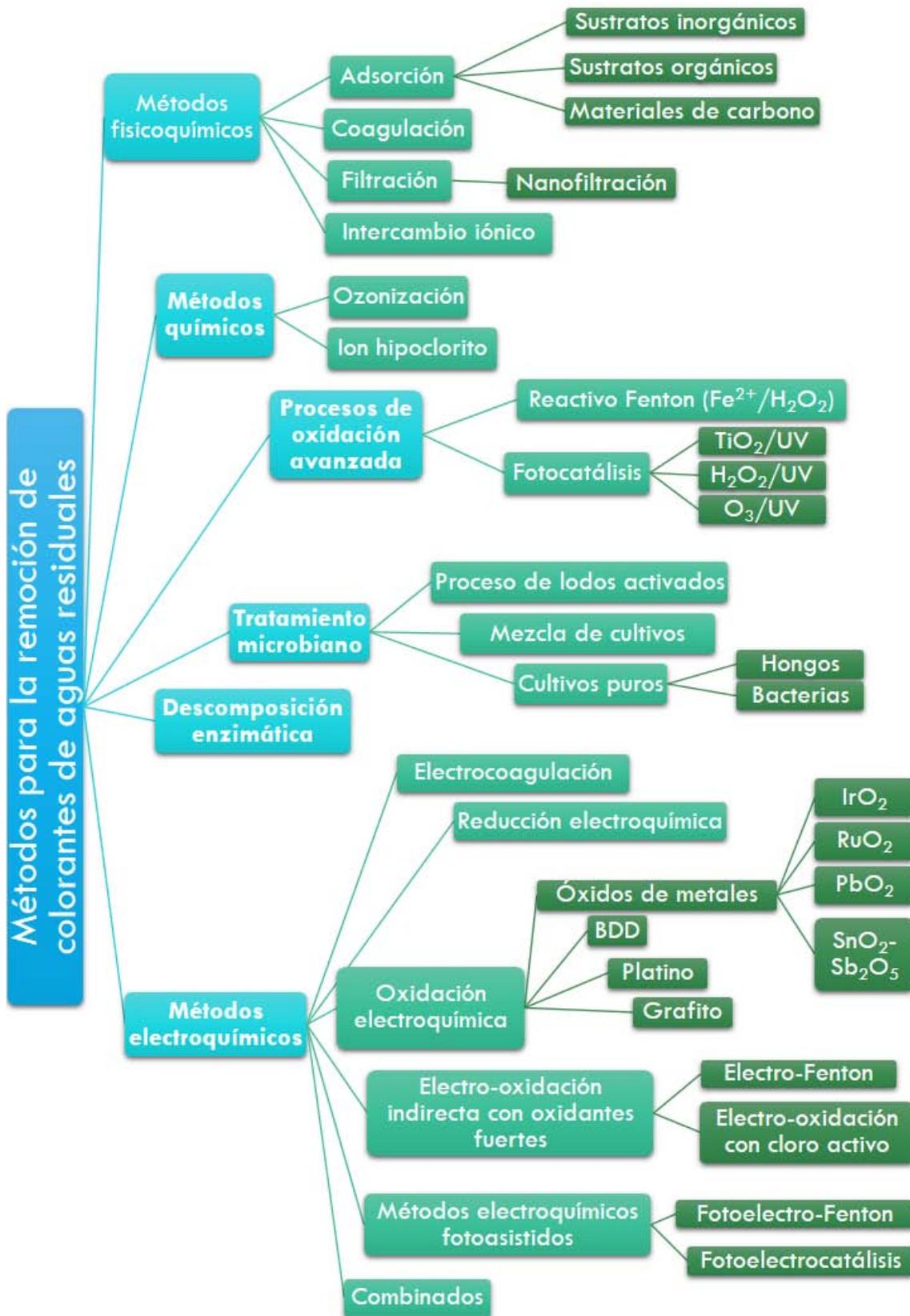


Figura 1.3: Principales métodos empleados en la remoción de colorantes orgánicos de las aguas residuales. (Brillas & Martínez-Huitle, 2015)

1.3 Método electroquímico

1.3.1. Ventajas/Desventajas

El método electroquímico presenta grandes ventajas en comparación con los demás métodos, siendo la principal la no adición de agentes químicos externos, de hecho únicamente se consume energía eléctrica para llevar a cabo la mineralización de los contaminantes orgánicos. (Comninellis & Chen, 2010). Así mismo presenta una eficiencia energética alta, el proceso es fácilmente automatizable y manipulable debido a que opera a temperatura y presión atmosférica; además ofrece gran versatilidad ya que puede ser aplicado a efluentes con demanda química de oxígeno (DQO) que va desde 0.1 hasta 100 gL⁻¹, tal como se indica en la figura 1.4 (Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014).

En contraste, la principal desventaja de este tipo de tecnologías es el costo relacionado al consumo energético, el cual puede ser fácilmente superado acoplando un sistema de paneles fotovoltaicos al sistema de electrólisis. O bien, utilizando un pre o post tratamiento biológico, ya que estudios recientes han demostrado la capacidad de la oxidación electroquímica para transformar compuestos tóxicos y/o refractarios en especies biodegradables durante un corto periodo de tiempo, entonces la completa mineralización de la carga orgánica del efluente se alcanza mediante un tratamiento biológico (Comninellis, y otros, 2008), (Panizza & Cerisola, 2009).

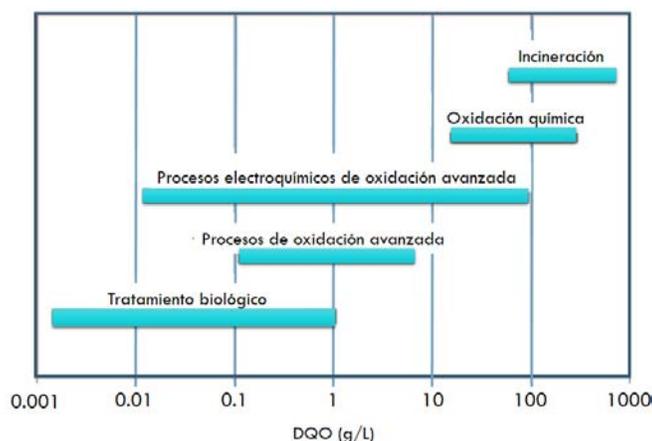


Figura 1.4: Aplicación de las diferentes tecnologías de tratamiento de agua en función de la carga orgánica (Fryda, y otros, 2003)

Otra desventaja que presentan algunos efluentes es la baja conductividad, por lo tanto se requiere la adición de electrolitos. Cabe aclarar que este no es el caso de los efluentes generados en la industrial textil, ya que contienen una gran cantidad de sales adicionadas con la finalidad de promover el agotamiento del colorante durante el teñido de las fibras (Walters, Santillo, & Johnston, 2005).

1.3.1 Materiales de electrodo

En cuanto a los materiales requeridos en los procesos electroquímicos, existen una gran variedad de electrodos que permiten llevar a cabo reacciones de oxidación de compuestos orgánicos; cada uno de ellos, dependiendo del material que esté constituido, posee su propia eficiencia de oxidación. Algunos electrodos más comunes se enlistan en la figura 1.2.

a) *Diamante dopado con boro (BDD)*

Destacan los electrodos de diamante dopado con boro o BDD (por sus siglas en inglés), ya que poseen importantes características tecnológicas como una superficie inerte con bajas propiedades de adsorción, alta resistencia a la corrosión incluso en medios con alta acidez y un extremadamente alto sobrepotencial para la reacción de oxidación del agua. Gracias a todas estas propiedades, el BDD produce grandes cantidades de radicales hidroxilo por consecuencia posee una alta reactividad hacia la oxidación de moléculas orgánicas. Por esta razón fue seleccionado como material anódico en un equipo automatizado para la desinfección de agua de albercas, el cual representa el más grande escalamiento y comercialización de la tecnología de oxidación electroquímica. La gran desventaja del BDD es su elevado costo, hecho que ha impedido su amplia comercialización y uso extensivo.

b) *Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA)*

Existen opciones más rentables: los ánodos dimensionalmente estables o DSA (por sus siglas en inglés), formados de un recubrimiento de un óxido o mezcla de óxidos de metales como: Ta, Ru, Sn y Sb, por mencionar algunos; los cuales están soportados sobre titanio que ofrece una mayor versatilidad en los métodos de síntesis y pueden ser fabricados en forma de redes o mallas.

Los DSA emplean óxidos semiconductores que incrementan su conductividad con adición de metales, o bien mediante la combinación de dos o más óxidos de metales que forman una solución sólida (óxidos mixtos), sin embargo la caída de potencial en el sólido representa una limitante. A pesar de esto, demostraron tener un buen desempeño electroquímico que incluso contribuyeron a la reducción de la zona interfacial electrodo-electrolito, debido a que poseen una alta estabilidad química incrementándose así su tiempo de vida útil, en comparación con los ánodos de grafito.

La estabilidad es la principal razón por la cual estos electrodos han sido ampliamente utilizados a nivel industrial, de ahí su definición de DSA. Diversas investigaciones acerca de estos materiales consideran que su radica en: (a) la formación de productos solubles en la superficie, (b) resistencia mecánica y (c) conductividad electrónica. (Trasatti, 2000)

Sin embargo, cuando los DSA son utilizados en la oxidación electroquímica de efluentes textiles, presentan un tiempo de vida muy corto y pierden su actividad catalítica, ya sea

porque se forma una capa de materia orgánica sobre la superficie del mismo o bien los óxidos de los diferentes metales se desprenden del sustrato de titanio (Sirés, Brillas, Oturan, Rodrigo, & Panizza, 2014).

El material de electrodo ideal debe cumplir con cuatro características fundamentales: gran vida útil, gran capacidad catalítica, bajo costo y evitar la formación de subproductos contaminantes (Trasatti, 2000). Sin embargo hasta la fecha no se ha encontrado un ánodo que cumpla con todas y cada una de las características antes mencionadas.

Por esta razón surge la necesidad de continuar con la investigación y el desarrollo de nuevos materiales de electrodo que cumplan con estas características, de esta manera el tratamiento electroquímico pueda ser utilizado a nivel industrial y así contribuir con en el desarrollo de mejores y más eficaces tecnologías para el tratamiento de los efluentes residuales; las cuales deben buscar el compromiso de ofrecer una alta eficacia –en especial frente a contaminantes complejos y refractarios como son los colorantes textiles –en conjunción con unos bajos costos; particularmente necesarios en el contexto de la creciente industrialización de los países en desarrollo y emergentes.

1.3.2 Composición del efluente textil

Recientemente, Brillas recopiló una gran cantidad de trabajos sobre la oxidación electroquímica de colorantes, sin embargo la mayoría de ellos únicamente consideran la oxidación de un colorante modelo disuelto en agua (Brillas & Martínez-Huitle, 2015) y no contempla la composición real de efluente, el cual no sólo está constituido de una mezcla de colorantes (tricromías), sino también contiene sales inorgánicas y demás compuestos auxiliares; que incrementan considerablemente la carga orgánica y dificultan la oxidación del colorante (Petrucci & Montanaro, 2011), (Sala & Gutiérrez-Bouzán, 2014), (Cañizares, y otros, 2009). Estos factores deben de ser considerada en el correcto diseño y escalamiento del proceso de oxidación electroquímica.

Es importante resaltar que la efectividad de los proceso de degradación de contaminantes depende en gran medida de las reacciones de oxidación que se lleven a cabo (se describen con mayor detalle en la siguiente capítulo), las cuales están determinadas por el material anódico utilizado, así como por la composición misma del efluente. Por esta razón resulta sumamente útil conocer la composición del efluente, de esta manera es posible aprovechar algunos de los componentes para la generación de oxidantes fuertes. Un claro ejemplo es el ion cloruro que forma al cloro activo, el cual favorece el proceso de degradación, siempre y cuando se seleccione el material anódico adecuado, es decir un material que esté constituido a base de óxido de iridio u óxido de rutenio (Comninellis & Chen, 2010).

Antecedentes

En los últimos años, el colorante Azul Reactivo 19 (AR19, en la figura 1.5 se presenta su molécula) ha sido considerado como contaminante modelo para el estudio de efluentes textiles.

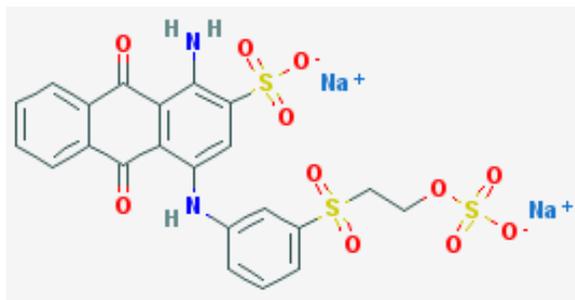


Figura 1.5: Molécula del colorante Azul Reactivo 19

El AR19 es colorante reactivo que posee una eficiencia de fijación relativamente baja que va del 75 al 80%. Por esta razón se adicionan otros compuestos como sales inorgánicas y compuestos auxiliares que tienen como finalidad incrementar el porcentaje de fijación. **En este trabajo se utiliza un efluente textil real que contiene 0.42 M Na₂SO₄, 0.14 M Na₂CO₃ y los agentes auxiliares: Sera Lube® y Sera Quest® en las concentraciones que normalmente se utilizan a nivel industrial.** En la sección 6.2.1 se describe el papel que desempeña cada uno de estos compuestos en el efluente textil.

Los métodos electroquímicos empleados para la degradación de este colorante son: electrocoagulación (Yang & McGarrahan, 2005), reducción electroquímica (Carneiro, Boralle, Stradiotto, Furlan, & Zanoni, 2004) y oxidación electroquímica (Rajkumar, Song, & Kim, 2007), (Ho, Chen, Ho, & Yang, 2010), (Gemeay, El-Ghrabawy, & Zaki, 2007), (Chih-Hsuan, Luke, & Chen-Lu, 2011), (Montanaro & Petrucci, 138-144), (Andrade, Ruotolo, Rocha-Filho, Bocchi, & Biaggio, 2007), (An, y otros, 2012), (Degaki, Pereira, Rocha-Filho, N., & Biaggio, 2014).

Si bien electro-oxidación de este colorante ya se ha estudiado anteriormente, la mayoría de los reportes proponen llevar a cabo una oxidación indirecta del colorante azul reactivo19, mediante la generación electroquímica de oxidantes fuertes a partir de los iones Cl⁻ (Rajkumar, Song, & Kim, 2007), (Ho, Chen, Ho, & Yang, 2010), , (Chih-Hsuan, Luke, & Chen-Lu, 2011), (Montanaro & Petrucci, 138-144), (Andrade, Ruotolo, Rocha-Filho, Bocchi, & Biaggio, 2007),. (Degaki, Pereira, Rocha-Filho, N., & Biaggio, 2014) o Br⁻; (Gemeay, El-Ghrabawy, & Zaki, 2007). A pesar de que este tratamiento electroquímico permite completa la remoción del color y una disminución significativa de la carga orgánica; el efluente industrial no contiene Cl⁻, entonces estos iones deberían ser adicionados, incrementando así el costo de operación del tratamiento. Un inconveniente adicional está relacionado con la posibilidad de generar compuestos organo-clorados, que son más tóxicos y difíciles de degradar en comparación con la molécula inicial de colorante.

En cuanto a las sales inorgánicas adicionadas durante el proceso de teñido del AR19, es posible aprovechar la presencia de los iones SO_4^{2-} y CO_3^{2-} para formar los agentes oxidantes fuertes persulfato o bien percarbonato (reacción 1.1 y 1.2), los cuales funcionan como mediadores en la oxidación electroquímica.



Sin embargo, sólo pueden ser generados eficientemente en ánodos que poseen un alto sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, tales como BDD o PbO_2 , los cuales oxidan la materia orgánica mediante la generación de radicales hidroxilo. La generación de persulfato y percarbonato ofrece una ventaja adicional durante la etapa final del tratamiento electroquímico, ya que su presencia en el seno de la solución evita las limitaciones de transferencia de masa e incrementa la eficiencia del proceso (Panizza & Cerisola, 2009). Cabe mencionar que no existen reportes en donde se provechen estos agentes oxidantes para llevar a cabo la oxidación electroquímica del colorante AR19.

Con respecto a los agentes auxiliares, se ha estudiado cómo influye Sera Lube® y Sera Quest® en la oxidación electroquímica del AR19 utilizando BDD, si bien se logra abatir por completo la coloración del efluente, el costo de este ánodo limita ampliamente su aplicación, además esta reacción se logra por la presencia de los iones Cl^- (Petrucci & Montanaro, 2011). Sin embargo no se ha realizado un estudio de la influencia de estos auxiliares utilizando como electrolito soporte sulfatos y carbonatos.

En lugar del BDD, existen otras opciones más rentables como son el Ti/PbO_2 y el $Ti/SnO_2-Sb_2O_5$ ¹ que presentan el mismo mecanismo de oxidación de compuestos orgánicos. La degradación del AR19 se ha estudiado utilizando un ánodo de $Ti-NTs/Sb-SnO_2/PbO_2$, el cual permite oxidar la molécula del colorante en un medio de 0.5M Na_2SO_4 , concentración cercana a la utilizada a nivel industrial. No obstante, el uso de ánodos a base de óxido de plomo implica un riesgo adicional, ya que cabe la posibilidad de que este óxido se desprenda del colector de corriente, incrementándose así la toxicidad del efluente.

En este trabajo se eligió como material de electrodo al $Ti/SnO_2-Sb_xO_y$ ², ya que hasta ahora no se ha reportado la oxidación del colorante AR19 utilizando ánodos de $Ti/SnO_2-Sb_xO_y$ dentro de un efluente textil real.

¹ En este capítulo se consideró la nomenclatura utilizada en cada uno de los reportes de la literatura consultada.

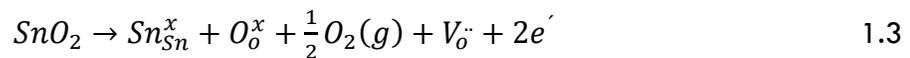
² Las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de tesis no permitieron determinar con exactitud el estado de oxidación del antimonio, por esta razón se empleó Sb_xO_y como nomenclatura general para nombrar al óxido de antimonio.

Óxido de estaño como material de electrodo

El óxido de estaño ha sido empleado en la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos gracias a las siguientes propiedades (Kotz, Stucki, & Carcer, 1991), (Stucki, Kötzt, Carcer, & Suter, 1991):

- 1) Gran estabilidad química, propiedad que ha sido atribuida a su alto valor de ancho de banda prohibida
- 2) Presenta un alto sobrepotencial para la reacción de oxidación del agua.
- 3) Bajo costo
- 4) Baja toxicidad
- 5) Es posible alcanzar una alta conductividad eléctrica cuando se utiliza Sb, Cl, F como dopantes en la red cristalina

El incremento en la conductividad está relacionada con la generación de vacancias de oxígeno y electrones libres, las primeras formadas durante el proceso de calcinación y pueden ser representadas mediante la ecuación 1.3:



Donde $V_o^{\cdot\cdot}$ representa una vacancia de oxígeno que posee dos cargas positivas y los símbolos Sn_{Sn}^x y O_o^x representan a los elementos en su posición en la red cristalina sin ningún cambio. De hecho, la presencia de oxígeno durante el proceso de calcinación provoca que su conductividad baje a consecuencia de la disminución de las vacancias de oxígeno (Samson & Fonstad, 1971), por esta razón la conductividad de películas de SnO_2/Sb que reciben el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno incrementan su conductividad 1.7×10^4 veces más en comparación con una atmósfera de oxígeno (Senguttuvan & Malhotra, 1996).

Específicamente para el antimonio, la adición de un catión trivalente Sb^{3+} a la red cristalina del SnO_2 también incrementa el número de vacancias de oxígeno, causando un aumento en la conductividad de la película tal como se presenta en la ecuación 1.4:



Donde Sb'_{Sn} representa un átomo de antimonio que ocupa el lugar de un átomo de estaño, generando entonces una carga negativa. Si el Sb^{5+} está presente en la red cristalina del SnO_2 , la conductividad también se incrementa debido a la presencia de electrones libres, tal como se indica en la ecuación 1.5:



Por lo tanto en ambos casos, los cationes de antimonio pueden formar soluciones sólidas con el óxido de estaño y entonces la conductividad dependerá del nivel de dopado (Terrier, Chatelon, & Roger, 1997). Por lo tanto es sumamente importante controlar las condiciones

de síntesis, tales como la atmósfera y temperatura del tratamiento térmico, así como la estequiometría, ya que dichas condiciones repercutirán en la cristalinidad, morfología y actividad electrocatalítica.

El óxido de estaño se ha sintetizado empleando diversas técnicas como: hidrotermal (Xu, Zhang, Yan, & Chu, 2011), sol-gel (Grimm, Bessarabov, Maier, Storck, & Sanderson, 1998), sputtering (Jow-Lay, Yi, Jia-Yuan, & Bao-Shun, 2004), depósito por vapor químico o CVD (Duverneuil, Maury, Pebere, Senocq, & Vergnes, 2002), electrodeposición (Ding, Feng, & Liu, 2007), spray-pirólisis con ultrasonido (Yao P. , 2011), y descomposición térmica (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997) (Kötz, Stucki, & Carcer, 1991), siendo ésta la más utilizada en la fabricación de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$.

El método de descomposición térmica involucra la presencia de cloruro de estaño y antimonio; sin embargo el punto de ebullición del cloruro de estaño es menor comparación con el correspondiente al cloruro de antimonio, generando así un recubrimiento heterogéneo donde la estequiometría del óxido de estaño no está controlada (Comninellis & Vercesi, 1991).

En contraste, el método de precursores poliméricos o método Pechini posee grandes ventajas, tales como: la posibilidad de controlar la estequiometría del compuesto así como la posibilidad de trabajar con solventes acuosos, además utiliza bajas temperaturas y es un proceso económico que emplea precursores baratos y los equipos requeridos no son muy sofisticados (Rodrigues & Olivi, 2003), (USA Patente n° 3 330 697, 1967), (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011). **Gracias a todas las ventajas que este método ofrece con respecto a los convencionales, el método Pechini fue seleccionado para la síntesis de los electrodos estudiados en el presente trabajo de tesis.** En el capítulo 3 se describe con mayor detalle los fundamentos de este método de síntesis

Por otro lado, el principal problema del $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ es su corto tiempo de vida útil que limita severamente su aplicación (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997), por lo tanto es de vital importancia mejorar esta característica sin perjudicar su desempeño electroquímico.

Algunos autores han tratado de solucionar el problema mediante el depósito de otro óxido de metal como IrO_2 , entre el sustrato de titanio y el óxido de estaño (Zanta, Michaud, Comninellis, Andrade, & Boodts, 2003), (Chaiyont, y otros, 2013), (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997), o bien incorporar al SnO_2 otros metales nobles como platino (Río, Fernández, Molina, Bonastre, & Cases, 2010), (Montilla, Morallón, & Vázquez, 2005), (Montilla, 2003), (Vicent, Morallón, Quijada, Vázquez, & Aldaz, 1998), incluso tierras raras como praseodimio (Pd), disprosio (Dy) y Gadolinio (Gd) (Li, Wang, Zeng, & Ma, 2014), (López Morales, Castillo, García, Zayas, & Salgado, 2013); así como buscar un efecto sinérgico con el óxido de plomo que también presenta un mecanismo de oxidación indirecta (An, y otros, 2011), (An, y otros, 2012). Además de modificar la morfología del sustrato de titanio mediante un proceso de anodizado electroquímico, el cual incrementa

umenta el área superficial mediante la generación de nanotubos. (Xu, Zhang, Yan, & Chu, 2011), (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014).

Sin embargo ninguno de estos enfoques resuelve el problema por completo, en el caso de la implementación de una capa intermedia de óxidos de metales nobles entre el sustrato de titanio y el óxido de estaño incrementa significativamente el tiempo de vida del electrodo, pero modifica su capacidad catalítica, incrementándose también su costo (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997), (Montilla, Morallón, & Vázquez, 2005).

En cuanto a la formación de una capa ordenada de nanotubos de óxido de titanio mediante oxidación anódica, posteriormente es recubierta con el SnO₂:Sb presenta un incremento en el tiempo de vida útil: 36 y 42 hr en 0.1 M de H₂SO₄ y 0.1 M Na₂SO₄, respectivamente, en comparación con un electrodo convencional de Ti/Sb-SnO₂, el cual únicamente soporta 3 horas en 0.1M H₂SO₄ y 22 en 0.1M Na₂SO₄, aplicando una densidad de corriente de 100 mA/cm². Sin embargo la gran desventaja de esta tecnología es que el anodizado a gran escala es difícil de controlar y de reproducir (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014)

Finalmente, la desactivación del Ti/SnO₂-Sb ocurre debido a la inevitable presencia de defectos, como grietas y fracturas, las cuales se generan en el tratamiento, así como durante la aplicación de las diferentes capas de Sn:Sb sobre el sustrato de titanio, requeridas en la mayoría de las técnicas de síntesis (Yao, Jiao, Yu, Guo, & Chen, 2016).

El mecanismo de desactivación de este tipo de materiales ocurre cuando el electrolito penetra en el recubrimiento a través de las fracturas, hasta alcanzar al titanio, el cual se empieza a oxidar y forma una capa no conductora de TiO₂ que se extiende entre la superficie del titanio metálico y el recubrimiento de óxidos de metales. Así mismo, las burbujas generadas en las microfisuras no pueden escapar de manera oportuna y eficiente, generando una tensión que ataca continuamente al recubrimiento, debilitándolo hasta que eventualmente se desprende del sustrato de titanio, que comienza a oxidarse más fácilmente ya que no cuenta con una protección efectiva, (Jara, Salazar-Banda, Arratia, S., & Aguilera, 2011), (Vicent, Morallón, Quijada, Vázquez, & Aldaz, 1998), (Xu & Scantlebury, 2003). Tal como se indica en la figura 2.4:

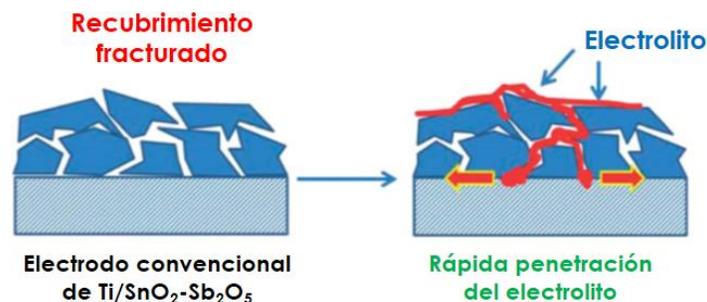


Figura 1.6: Mecanismo de desactivación de los ánodos Ti/SnO₂-Sb₂O₅ (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014)

Por esta razón, la incorporación mediante electrodeposición de una capa compacta de Sn:Sb, incrementa significativamente el tiempo de vida útil de estos materiales. Posteriormente este depósito se recubre con capas adicionales de SnO₂-Sb₂O₅, con la finalidad de incrementar su espesor y mejorar sus propiedades catalíticas, utilizando la técnica de spray-pirólisis. (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014)

Sin embargo el surgimiento de esta nueva línea de investigación dentro del grupo de trabajo y dado que el método de síntesis determina en gran medida las propiedades electrocatalíticas de estos materiales, se decidió iniciar con optimización del recubrimiento no compacto de SnO₂-Sb₂O₅, de aquí se desprende la hipótesis y los objetivos de este trabajo de tesis.

Hipótesis:

En este trabajo de tesis se espera que los iones de antimonio actúen como dopantes del óxido de estaño e incrementen su conductividad, de esta manera sus propiedades electrocatalíticas dependerán de la cantidad de cada uno de estos óxidos presentes en el material de electrodo, en consecuencia el método de síntesis juega un papel determinante. El método Pechini proporcionará un mejor control de la relación estequiométrica que guarda el óxido de estaño-óxido de antimonio y permitirá obtener una distribución homogénea de cada uno de los óxidos involucrados; sin embargo surge la necesidad de estudiar una familia de óxidos con diferente cantidad de dopante, caracterizarlos y de esta manera seleccionar al mejor material de electrodo, para ser utilizado en la oxidación electroquímica del colorante azul reactivo 19. Además se espera que esta reacción se lleve a cabo mediante la generación electroquímica de radicales hidroxilo sobre la superficie del electrodo.

Objetivos generales del trabajo de tesis:

Síntesis, caracterización y evaluación el óxido de estaño-óxido de antimonio para su uso como ánodo en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, específicamente el colorante textil azul reactivo 19 contenido en un efluente textil real.

Objetivo específicos:

1. Optimizar el método de síntesis y la composición del material anódico, mediante un estudio sistemático de la influencia del antimonio en las propiedades físicas y electroquímicas del óxido de estaño.
2. Describir mediante la técnica de voltamperometría cíclica el mecanismo, así como las etapas involucradas en la reacción de oxidación de agua.
3. Evaluar el área electroactiva de los diferentes materiales anódicos sintetizados empleando un ion electroactivo de respuesta conocida, como es el caso del $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$.
4. Determinar la generación de radicales hidroxilo, utilizando la molécula de N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina como reacción de prueba.
5. Utilizar estos materiales anódicos en la degradación de colorante azul reactivo 19 proveniente de un efluente textil real.

Capítulo 2 Marco teórico

Los procesos de oxidación electroquímica se llevan a cabo sobre ánodos de platino, grafito o bien óxidos de metales (IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 , $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$), así como sobre diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés), tal como se indicó en la figura 1.2 (Brillas & Martínez-Huitile, 2015). Sin embargo la mineralización de compuestos orgánicos varía dependiendo del material de electrodo en cuestión, el cual determina el mecanismo de activación del agua. Por esta razón, en la siguiente sección presenta una breve descripción de los mecanismos de activación del agua actualmente propuestos.

2.1. Mecanismos de activación de agua

Las reacciones de oxidación anódica involucran la formación y transferencia de átomos de oxígeno provenientes de moléculas de agua, las cuales necesitan ser activadas. Dependiendo del material de electrodo existen dos posibilidades para la activación del agua en medio ácido:

2.1.1. Activación del agua mediante una adsorción disociativa:

De acuerdo con este mecanismo, el agua se adsorbe disociativamente sobre la superficie del electrodo, tal como se describe en la ecuación 2.1, donde M representa la superficie del electrodo. Posteriormente ocurre la descarga de hidrógeno (ecuación 2.2) y la formación de un radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) que permanece quimisorbido sobre la superficie del ánodo, mediante un enlace químico (ecuación 2.3).



Esta reacción ocurre a un potencial menor que el potencial termodinámico reportado para la reacción de oxidación del agua a oxígeno (1.23 V/SHE bajo condiciones estándares). Sin embargo solo puede llevarse a cabo sobre electrodos constituidos a base de Pt-Ru, en donde la activación del agua se alcanza en un intervalo de 0.2-0.3 V/SHE.

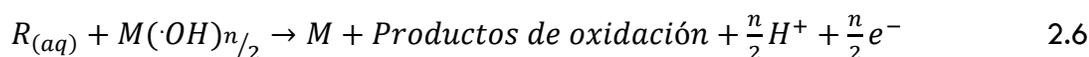
La reacción electroquímica de oxidación de compuestos orgánicos a partir de los radicales hidroxilo quimisorbidos sobre la superficie del electrodo, se efectúa siguiendo el mecanismo de tipo Langmuir– Hinshelwood, el cual ha sido estudiado extensivamente para las celdas de combustible, sin embargo se ha reportado que se este tipo de catalizadores se envenenan fácilmente debido a la quimisorción de CO en los sitios activos.

2.1.2. Activación del agua mediante una descarga electrolítica:

De acuerdo con este mecanismo, la molécula de agua reacciona en un sitio activo sobre la superficie del electrodo (M) formando radicales hidroxilo adsorbidos sobre la superficie del electrodo (ecuación 2.4), los cuales son los principales intermediarios para la evolución de oxígeno (ecuación 2.5).



Es importante mencionar que la reactividad de estos radicales hidroxilo es muy diferente a aquellos que se formaron a partir de la activación disociativa del agua (ecuación 2.3), ya que a pesar de que la naturaleza exacta de las interacciones entre los $\cdot OH$ y la superficie del electrodo no se conoce con certeza; se considera que en este caso, los radicales hidroxilo generados electroquímicamente están fisisorbidos sobre la superficie del ánodo. Por lo tanto, la reacción de oxidación entre moléculas orgánicas (R) y radicales hidroxilo ocurre cerca de la superficie del electrodo, tal como se indica en la ecuación 2.6:



Sin embargo, esta reacción (ecuación 2.6) compite con la de evolución de oxígeno (ecuación 2.5).

Entonces, resulta evidente notar que la actividad de los $\cdot OH$ depende de su interacción con la superficie del electrodo (M), hecho que permite clasificarlos de acuerdo con la tabla 2.1, donde el potencial de oxidación se refiere al inicio de la evolución de oxígeno, el cual está directamente relacionado con el sobrepotencial requerido para efectuar dicha reacción, así como con la entalpía de adsorción de los radicales hidroxilo sobre la superficie del ánodo (Comninellis & Chen, *Electrochemistry for the Environment*, 2010).

Si la interacción $\cdot OH$ -electrodo es débil, menor será la actividad electroquímica para la formación de O_2 , ya que se requiere de un alto sobrepotencial para llevar a cabo dicha reacción; en consecuencia este tipo de materiales presentan un mejor desempeño en la oxidación de compuestos orgánicos, es decir un mayor poder oxidante, tal es el caso del BDD (Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2009).

Tabla 2.1: Poder oxidante del material anódico en medio ácido (Comninellis & Chen, 2010).

Electrodo	Potencial de oxidación (V)	Sobrepotencial para la evolución de O ₂ (V)	Entalpía de adsorción del M - •OH	Poder oxidante del ánodo
RuO ₂ -TiO ₂	1.4 – 1.7	0.18	Quimisorción del •OH	↓
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅	1.5 -1.8	0.25		
Ti/Pt	1.7 – 1.9	0.3	↑	↓
Ti/PbO ₂	1.8 – 2	0.5		
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₃	1.9 – 2.2	0.7		
p-Si/DDB	2.2 – 2.6	1.3	Fisisorción del •OH	↓

Por otro lado, un ánodo con un poder oxidante bajo se caracteriza por una fuerte interacción electrodo-radical hidroxilo, entonces se favorece una alta actividad electroquímica hacia la evolución de oxígeno, ya que se requiere de un bajo potencial anódico para llevar a cabo dicha reacción y por lo tanto se obtiene una baja reactividad química para la oxidación de compuestos orgánicos. Un ejemplo característico es el IrO₂, donde la interacción entre el IrO₂ y el •OH es tan fuerte que se forma el IrO₃, el cual puede actuar como mediador para la oxidación de compuestos orgánicos o bien para la evolución de oxígeno (Fóti, Gandini, Comninellis, Perret, & Haenni, 1999)

2.2. Mecanismo de oxidación de moléculas orgánicas

Hasta ahora únicamente se ha descrito el mecanismo de activación del agua, el cual en gran medida está determinado por el material de electrodo, el cual juega un papel determinante en el mecanismo de electro-oxidación de moléculas orgánicas, así como las condiciones experimentales y composición del electrolito. En general se pueden distinguir dos mecanismos: electro-oxidación directa e indirecta, mismos que describen brevemente a continuación:

2.2.1. Electrólisis directa

Este mecanismo de reacción sugiere que los contaminantes se oxidan después de ser adsorbidos sobre la superficie del ánodo (ver figura 2.1), sin la intervención de ninguna otra especie más que el electrón, tal como se indica en la ecuación 2.7:



Dónde R_{ads} se refiere a una molécula orgánica adsorbida sobre la superficie del ánodo, mientras que P_{ads} representa a esta molécula después de haber sido oxidada. Este tipo de reacciones se caracterizan por una cinética baja que está determinada por la actividad catalítica del ánodo.

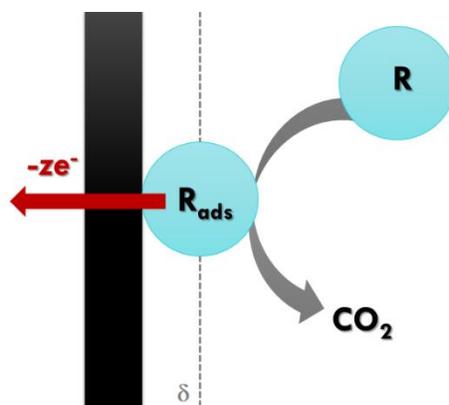


Figura 2.1: Representación gráfica del mecanismo de electro-oxidación directa. (Comninellis & Chen, *Electrochemistry for the Environment*, 2010)

Algunos materiales que han demostrado tener un buen desempeño electroquímico en reacciones que presentan electro-oxidación directa son: metales nobles (Pt, Ru) y algunos óxidos de metales tales como el óxido de iridio, dióxido de titanio-rutenio, dióxido de iridio-titanio

Sin embargo el principal problema radica en que la actividad catalítica disminuye considerablemente a potenciales menores que la evolución de O_2 , debido a un envenenamiento por a la formación de una capa polimérica sobre la superficie del electrodo, el cual se favorece con la presencia de anillos aromáticos.

2.2.2. Electrólisis indirecta

En este caso los contaminantes orgánicos no intercambian electrones con la superficie del ánodo, sino con algunas especies electroactivas generadas sobre la superficie del electrodo tales como radicales hidroxilo (figura 2.2a) o bien a través de mediadores inorgánicos (figura 2.2b), los cuales actúan como intermediarios en la transferencia de carga entre el electrodo y los contaminantes. Así mismo, se distinguen dos tipos de electrólisis indirecta: reversible o irreversible, los cuales se describen a continuación de manera general.

a) *Proceso reversible:*

Los reactivos redox son agregados o están presentes en el electrolito, algunos mediadores reversibles para la reacción de oxidación son: Ag^+/Ag^{2+} , Co^{2+}/Co^{3+} , Ce^{3+}/Ce^{4+} , Fe^{2+}/Fe^{3+} , Cl^-/ClO^- , Br^-/BrO^- . Sin embargo, el principal inconveniente de este mecanismo de oxidación es la necesidad de separar éstos mediadores de los productos de la reacción de oxidación.

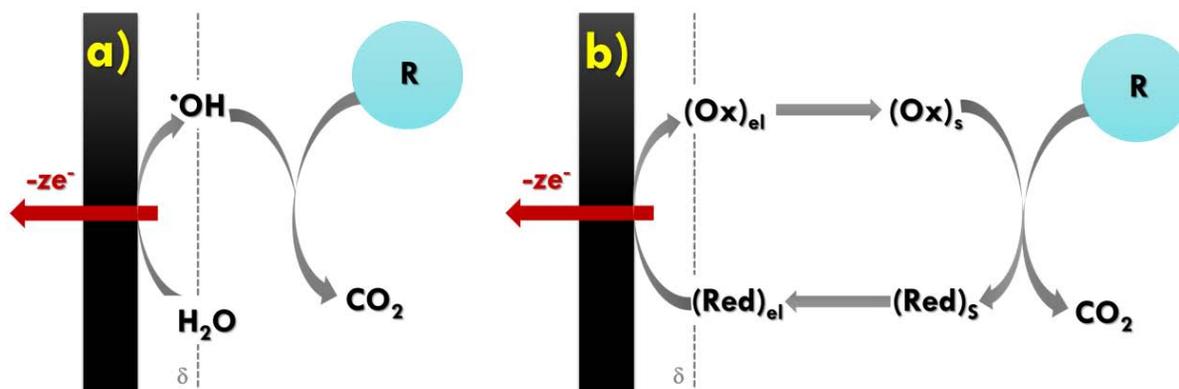
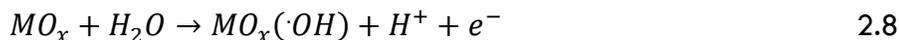


Figura 2.2: Representación gráfica del mecanismo de electro-oxidación indirecta: (a) mediante la generación de radicales hidroxilo, (b) a través de mediadores inorgánicos (Comninellis & Chen, *Electrochemistry for the Environment*, 2010)

b) Proceso irreversible

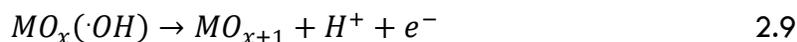
En este caso se generan oxidantes fuertes (H_2O_2 , O_3 , $\cdot OH$) in situ para mineralizar los contaminantes orgánicos. Específicamente los radicales hidroxilo, se generan como una especie adsorbida sobre la superficie del electrodo



Sin embargo la naturaleza del material de electrodo determina tanto la selectividad, como la eficiencia del proceso, ya que algunos materiales de electrodo mientras que otros favorecen la completa mineralización, de aquí se desprende la clasificación de los materiales de electrodo como activos y no activo:

i. Materiales de electrodo “activos”

Favorecen la conversión, ya que ocurre una oxidación parcial y selectiva de los contaminantes, debido a que estos materiales de electrodo interactúan con los radicales hidroxilo formando un óxido superior tal como indica en la ecuación 2.9:



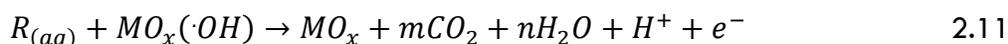
Resulta evidente que los electrodos activos presentan un mecanismo de activación del agua de tipo adsorción disociativa, donde la superficie redox MO_{x+1}/MO_x actúa como mediador en la oxidación selectiva de la molécula orgánica mediante la ecuación 2.10



Algunos ejemplos característicos de ánodos activos son los electrodos de carbono y grafito, ánodos a elaborados a base de platino, óxido de iridio y óxido de rutenio.

ii. Materiales de electrodo “no activos”

Son aquellos materiales de electrodo que generan radicales hidroxilo fisisorbidos sobre la superficie del electrodo, entonces favorecen la completa mineralización de los compuestos orgánicos, mediante la ecuación 2.11.



El óxido de estaño-antimonio, óxido de plomo, y diamante dopado con boro (BDD) son los ejemplos típicos de ánodos no activos que presentan un mecanismo de activación de agua mediante una descarga electrolítica (Comninellis & Chen, 2010).

2.3. Modelo de Butler-Volmer

En la transferencia de carga, como en cualquier proceso químico, es necesario considerar tanto la parte cinética como la termodinámica. El potencial como función de la energía libre del sistema, constituye la fuerza de empuje de una reacción electroquímica y por lo tanto representa el factor termodinámico. La corriente es una medida de la cantidad de materia transformada en la unidad del tiempo y por tanto, representa factores cinéticos (Hernández, Enero).

La ecuación de Butler-Volmer (ecuación 2.12) es considerada como fundamental en la cinética electrodica, porque describe cómo varía la corriente (i) en función del sobrepotencial (η) y coeficiente de transferencia de carga catódico y anódico:

$$i = i_0 * \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} - e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \right] \quad 2.12$$

Dónde: i es la corriente (A); i_0 es la corriente de intercambio (A); el sobrepotencial se define como $\eta = E - E_{rev}$ α y $(1 - \alpha)$ representan al coeficiente de transferencia de carga anódico y catódico.

Cabe mencionar que el modelo de Butler-Volmer fue elaborado a partir de las siguientes consideraciones:

Condición general del sistema:	$i = \vec{i}_c + \vec{i}_a$	2.13
Condiciones al equilibrio:	$i = 0$	2.14
	$\vec{i}_a = -\vec{i}_c = i_0$	2.15
	$E = E_{rev}$	2.16
	$C_{red_s} = C_{red_b}$	2.17
	$C_{Ox_s} = C_{Ox_b}$	2.18

Donde \vec{i}_c y \vec{i}_a son las corrientes parciales relacionadas con la reducción y oxidación, respectivamente. E_{rev} se refiere al potencial reversible, C_{red_s} y C_{red_b} representan la concentración de la especie reducida en la superficie del electrodo, en el seno de la solución. Mientras que C_{Ox_s} y C_{Ox_b} indican la concentración de la especie oxidada en la superficie y en el seno de la solución.

Experimentalmente, es muy común utilizar las condiciones límite de la ecuación de Butler-Volmer que implican el uso de altos sobrepotenciales (alto campo). Para altos valores positivos de sobrepotencial ($|\vec{i}_a| \gg |\vec{i}_c|$), el segundo término de la ecuación 2.12 es despreciable, entonces la corriente anódica está expresada por:

$$\log(i) = \log(i_0) + \frac{(1-\alpha)nF}{2.3RT} \eta \quad 2.19$$

Por el contrario, para altos valores negativos de sobrepotencial ($|\vec{i}_c| \gg |\vec{i}_a|$), la corriente catódica está dada por:

$$\log(i) = \log(i_0) - \frac{\alpha nF}{2.3RT} \eta \quad 2.20$$

Las ecuaciones 2.20 y 2.21 son conocidas como ecuaciones de Tafel y constituyen la base de un método simple para la determinación de la corriente de intercambio (i_0) y el coeficiente de transferencia de carga (α). La pendiente de Tafel comúnmente se expresa como el cociente $\frac{2.3 RT}{\alpha nF}$ para la rama catódica y $\frac{2.3 RT}{(1-\alpha)nF}$ para la rama anódica.

Al graficar $\log(i)$ vs. η se obtiene una línea recta y los coeficientes cinéticos son calculados utilizando el valor de la pendiente; mientras que la corriente de intercambio corresponde a la ordenada al origen, tal como se muestra en la figura 2.3 (Greef, Peat, Peter, Pletcher, & Robinson, 1993).

Es importante destacar que para bajo campo se presenta una desviación de la linealidad, debido a la energía de activación que requiere el material de electrodo para llevar a cabo una determinada reacción; por esta razón no es apropiado utilizar la aproximación de Tafel en esta zona. Mientras que para alto campo otro tipo de contribuciones intervienen en el desvío de la linealidad, las cuales fueron consideradas en el modelo de Stern-Geary.

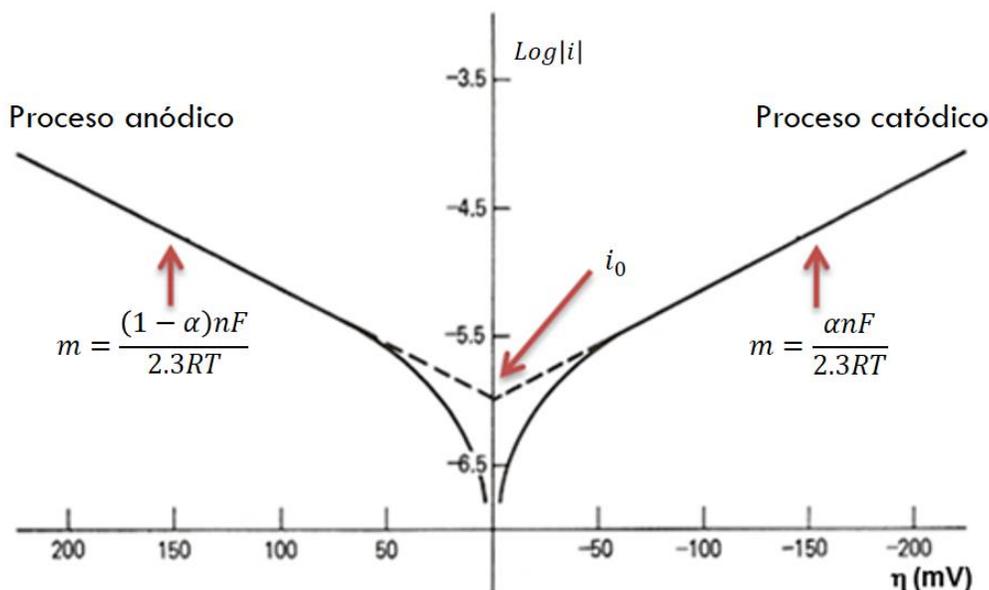


Figura 2.3: Determinación experimental de los parámetros cinéticos utilizando las ecuaciones de Tafel.

2.4. Modelo de Stern-Geary

La desviación de la linealidad de la ecuación de Tafel se debe a la polarización por concentración, así como a un incremento de la caída óhmica cuando se alcanzan valores de sobrepotencial grandes; estas contribuciones fueron incluidas en el modelo de Stern-Geary.

Este trabajo de tesis tiene especial interés en la reacción de oxidación del agua, por lo tanto únicamente se estudia la rama anódica. El óxido de estaño-óxido de antimonio se asume como un electrodo estable que no sufrirá corrosión por efecto de la oxidación de agua. La ecuación 2.21 representa la describe la cinética que describe en función del sobrepotencial considerando diferentes contribuciones (efecto de polarización, transferencia de masa y resistencia) del mismo

$$\eta = \beta * \log\left(\frac{\tilde{i}_x - \tilde{i}_c}{i_0}\right) + 2.3 \frac{RT}{nF} * \log\left(\frac{i_L - \tilde{i}_a}{i_L}\right) - \tilde{i}_x * K_r \quad 2.21$$

Donde β se refiere a la pendiente de Tafel $\frac{2.3 RT}{(1-\alpha) nF}$; $\tilde{i}_x = \tilde{i}_a - \tilde{i}_c$, representa la corriente anódica externa cuando el electrodo es polarizado a un cierto sobrepotencial; este primer término de la ecuación de Stern-Geary fue derivado a partir de la ecuación de Butler-Volmer.

El segundo término de la ecuación 2.21 representa a la polarización por concentración, donde i_L es la corriente difusional límite de la reacción de oxidación, que ocurre cuando la velocidad de la reacción o la corriente externa aplicada al sistema es demasiado grande,

en consecuencia las especies que van a ser oxidadas o reducidas no pueden llegar a la superficie del electrodo con la suficiente rapidez; entonces, la solución cercana a la superficie del electrodo presenta una zona de agotamiento y la rapidez de la reacción es controlada por la velocidad a la que los reactivos puedan difundir hacia la superficie del electrodo. Bajo esta condición, el potencial cambia rápidamente hasta alcanzar un nuevo valor en donde ocurra nuevamente la reacción.

En este caso particular, el término de polarización por concentración no se considera debido a que la reacción de evolución de oxígeno (OER, por sus siglas en inglés), no está limitada por la transferencia de masa del agua hacia la superficie del electrodo, ya que se trata de un sistema acuoso.

El tercer término de la ecuación 2.21 corresponde a la resistencia, representada como K_r (Ω), que se genera entre el electrodo de referencia y el del trabajo, la cual es una función lineal de \tilde{i}_x . Sin embargo, la determinación de la pendiente de Tafel de reacciones que involucran la evolución de gases, como OER es complicada debido a la formación de burbujas sobre la superficie del electrodo, las cuales dependen de la corriente y la naturaleza del ánodo.

Las burbujas se forman en sitios activos o irregularidades de la superficie, disminuyendo así la cantidad de sitios e incrementando la caída óhmica. Por esta razón, es necesario considerar una corrección por caída óhmica que comprenda la resistencia del electrolito que aumenta a medida que se generan burbujas, la resistencia del material de electrodo (en este caso un semiconductor), así como la resistencia de los cables, para llevar a cabo un correcto análisis de las pendientes de Tafel.

2.5 Modelo de Shub-Reznik

Un método para estimar los errores por caída óhmica y corregir las curvas de polarización de ánodos elaborados a base de óxidos de metales fue propuesto por (Shub & Reznik, 1985). El cual permite determinar la resistencia sin compensar del sistema (R^*) que engloba: la resistencia del electrolito que aumenta a medida que se generan burbujas, la resistencia del material de electrodo (en este caso un semiconductor), así como la resistencia de los cables.

El sobrepotencial registrado de manera experimental, $\eta(V)$, para cualquier densidad de corriente $J (A)$ se expresa mediante la ecuación 2.22. Cabe mencionar que esta ecuación es un caso particular del modelo de Stern-Geary:

$$\eta = a + b * \ln(J) + jR^* \tag{2.22}$$

Donde a (V) se conoce como la constante de Tafel, b se refiere a la pendiente de Tafel que tiene unidades de $\left(\frac{V}{\text{década}}\right)$, y R^* (Ωcm^2) es la resistencia específica sin compensar por unidad de área, que se asume constante e independiente de J . Diferenciando la ecuación 2.22 con respecto a la densidad de corriente se obtiene la ecuación 2.23,

$$\frac{d\eta}{dj} = \frac{b}{j} + R^* \quad 2.23$$

Entonces b y R^* pueden ser determinados gráficamente mediante la relación entre $\frac{d\eta}{dj}$ vs. $\frac{1}{j}$.

En la determinación de la pendiente de Tafel de la sección 5.1.2, la derivada $\frac{d\eta}{dj}$ fue sustituida por $\frac{\Delta\eta}{\Delta j}$, para cada par consecutivo de datos experimentales. La ordenada al origen corresponde al valor de R^* que permite corregir los valores de sobrepotencial determinados experimentalmente, a través de la ecuación 2.24:

$$\eta_{corr} = \eta - jR^* \quad 2.24$$

El modelo de Shub-Reznik fue propuesto considerando:

- Recubrimientos de óxidos de metales depositados sobre una superficie de titanio.
- pH ácido y básico durante la evolución de Cl_2 y O_2 .
- Densidades de corriente menores a $10^{-3}\text{A}/\text{cm}^2$.
- Curvas de polarización que posean una sección de Tafel bien definida de pendiente b , que al incrementarse el sobrepotencial se pierde la zona lineal.

Es importante mencionar que este tipo de ajustes ha sido utilizado en la determinación de pendientes de Tafel que involucran materiales anódicos resistivos tales como óxidos de metales y/o DDB (Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2008), (Krstajic & Trasatti, 1998).

2.6 Determinación del área electroactiva

El área electroactiva (A_e) se define como el área superficial del electrodo en donde se puede llevar a cabo una reacción redox y dado que la incorporación de antimonio favorece las propiedades electrocatalíticas del óxido de estaño, se espera que la incorporación del Sb(III) incremente este parámetro.

2.6.1 Ecuación de Randles-Sevcik

Utilizando la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 2.25) es posible determinar el área electroactiva del material de electrodo.

$$I_p = -2.69 \times 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * C_0 * A * D_R^{\frac{1}{2}} * \nu^{\frac{1}{2}} \quad 2.25$$

Donde I_p es la corriente de pico (A), ν es la velocidad de barrido (V/s), D_R el coeficiente de difusión (cm^2/s), C_0 la concentración inicial de la especie electroactiva (mol/cm^3), A el área real del electrodo (cm^2) y n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica. Cabe mencionar que esta ecuación se aplica para una reacción redox reversible, por ejemplo para el par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, donde la difusión de la especie electroactiva es perpendicular a un electrodo plano (Greef, Peat, Peter, Pletcher, & Robinson, 1993).

La ecuación 2.25 describe un incremento lineal de la corriente de pico con respecto a la velocidad de barrido como resultado de un proceso difusional. En consecuencia, la pendiente involucra parámetros constantes: n , C_0 , D_R , A y se define como:

$$m = -2.69 \times 10^5 * n^{\frac{3}{2}} * C_0 * A * D_R^{\frac{1}{2}} \quad 2.26$$

La determinación gráfica de m permite conocer el coeficiente de difusión si se considera constante el área geométrica del electrodo ($A_g = 0.196 \text{cm}^2$), o bien asumiendo que D_R no varía en función del material de electrodo y tiene un valor de $6.5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, constante e independiente de la técnica electroquímica utilizada para determinarlo (Konopka & McDuffie, 1970); es posible conocer el área electroactiva.

2.6.2 Ecuación de Cottrell

Utilizando la técnica de cronoamperometría, con pulsos de potencial constante en una zona de potencial limitada por la difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo y utilizando la ecuación de Cottrell, es posible determinar una nueva área electroactiva menos influenciada por la corriente capacitiva. Esta ecuación describe el cambio de la corriente eléctrica con respecto al tiempo para un determinado potencial:

$$i = \frac{nFAc_0\sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi}\sqrt{t}} \quad 2.27$$

Donde i es la corriente (A); n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica; $F = 96500 \frac{C}{mol}$ es la constante de Faraday, A el área del electrodo (cm^2), C_0 la concentración inicial de la especie electroactiva (mol/cm^3), D_R el coeficiente de difusión y t se refiere al tiempo (s).

Para tiempos mayores a 30 s, i vs. $\frac{1}{\sqrt{t}}$ guarda una relación lineal donde pendiente involucra parámetros constantes como: n , F , C_0 , D_R , A y se define como:

$$m = \frac{nFAC_0\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad 2.28$$

La determinación gráfica de m permite determinar el área electroactiva si el coeficiente de difusión permanece constante ($D_R = 6.5 \times 10^{-6} cm^2$) o bien, utilizar el área geométrica ($A_g = 0.196 cm^2$) del electrodo para calcular D_R . Para determinar D_R y A_e es necesario realizar un ajuste no lineal de los datos experimentales, el cual se describe con mayor detalle en la sección 5.2c.

2.7 Modelo de Mott-Schottky

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal al sistema electroquímico, el cual permanece en estado estacionario. Esta técnica provee información sobre los principales procesos capacitivos y resistivos, así como su dependencia con el potencial en estado estacionario (Bard & Faulkner, 1980). La capacitancia del espacio carga (C_{sc}) se determina mediante la ecuación 2.29:

$$C_m = -\frac{1}{\omega Z_{im}} \quad 2.29$$

Donde ω es la frecuencia angular, Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia y C_m es la capacitancia estimada durante el experimento que está compuesta por la contribución capacitiva del espacio de carga del semiconductor (C_{sc}) en serie con la capacitancia de la doble capa de Helmholtz (C_H), que se considera como un valor constante $\sim 20 \mu F/cm^2$, tal como se indica en la ecuación 2.30:

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad 2.30$$

La ecuación de Mott-Schottky relaciona la capacitancia del semiconductor con el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) se describe en la ecuación 5.3:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2NA}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \left(E_m - E_{fb} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad 2.31$$

Donde $NA = 6.02 \times 10^{22} \text{ mol}^{-1}$ es el número de Avogadro, $\epsilon_r = 9.8$ es la permitividad relativa para el SnO_2 , $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-14} \frac{\text{F}}{\text{cm}}$ se refiere a la permitividad del vacío, E_m representa al potencial en dónde se hizo la perturbación (V), $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ se define como la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta (K) y $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ es la carga del electrón. Se asume que el tercer término dentro del paréntesis de la ecuación 2.31 posee un valor de 0.026 V.

Capítulo 3 Metodología experimental

En este capítulo se describe de forma detallada la metodología experimental que se utilizó tanto para sintetizar, por el método Pechini, al óxido de estaño con diferente cantidad de antimonio, así como los equipos utilizados para llevar a cabo la caracterización mediante difracción de Rayos X (XRD) y microscopía de barrido de electrones (SEM, por siglas en inglés) previa a las pruebas electroquímicas. Además, se especifican los detalles experimentales considerados en la caracterización electroquímica de los diferentes óxidos de estaño-óxido de antimonio y la composición de los electrolitos empleados.

3.1 Fabricación de los materiales electrocatalíticos de SnO₂-Sb

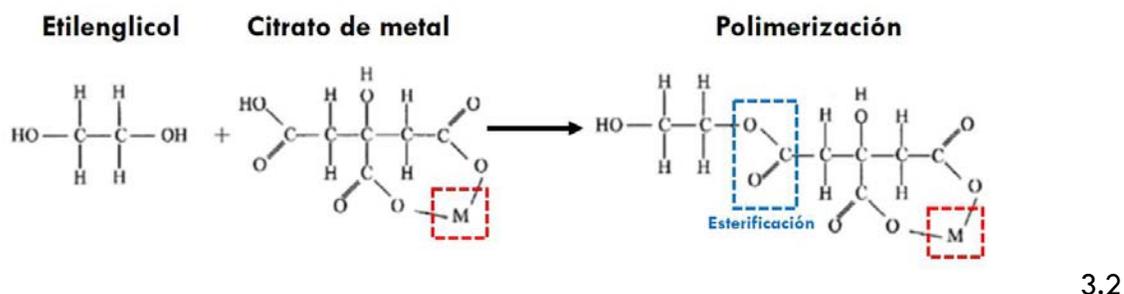
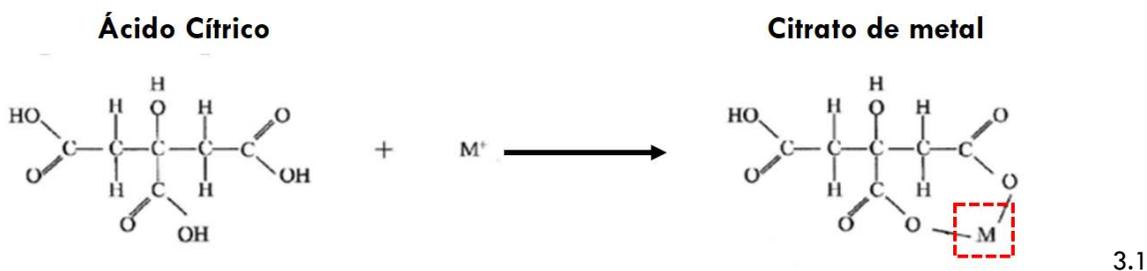
Dado que el método de síntesis juega un papel determinante en el desempeño catalítico del SnO₂-Sb, en este trabajo se eligió al método Pechini, ya que ofrece grandes ventajas tales como: la posibilidad de controlar la estequiometría del compuesto, trabajar con solventes acuosos y además es un proceso económico, entre otras. (USA Patente n° 3 330 697, 1967), (Rodrigues & Olivi, 2003), (Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciríaco, 2014), (Bernardi, Feitosa, Paskocimas, Longo, & Paiva-Santos, 2009).

El proceso Pechini, también denominado mezcla de líquidos, resina intermedia o complejo polimerizable, permite obtener un polímero homogéneo órgano-metálico en el cual el metal se ubica en la cadena principal de polímero.

El proceso utiliza la capacidad de ciertos ácidos débiles (ácido piroxicarboxílicos α) de formar quelatos ácidos polibásicos con cationes de elementos como Ti, Zr, Cr, Mn, Ba, La, Sn, etc. Los quelatos que se forman pueden experimentar poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico generando un polímero transparente o resina, en la que los cationes están distribuidos uniformemente a escala atómica debido a su alta viscosidad y al calcinarla a una temperatura entre 500 y 650°C, se obtienen óxidos con partículas cristalinas finas y una composición química controlada de manera precisa durante el proceso.

Comúnmente, en el proceso Pechini utiliza una solución de ácido cítrico (C₆H₈O₇) y etilenglicol (C₂H₆O₂) de tal manera que la quelación del metal (M⁺) se representa como la

reacción 3.1, mientras que la poliesterificación del citrato de metal con el etilenglicol que ocurre por la acción de la temperatura se describe en la reacción 3.2 (Mosquera & Rodriguez-Paez, 2008)



Cabe mencionar que la el uso del método Pechini requiere de la síntesis previa del citrato de estaño, el cual se incorpora a una solución polimérica que funciona como precursora de los óxidos de metales que posteriormente es depositada sobre una placa de titanio. A continuación se describe brevemente cada paso de manera individual.

3.1.1 Síntesis del citrato de estaño

El citrato de estaño se sintetizó utilizando la metodología propuesta en (USA Patente n° 3 213 120, 1965). La figura 3.1 muestra un esquema general del proceso de síntesis, así como la relación estequiométrica que permite obtener los mejores rendimientos de reacción.

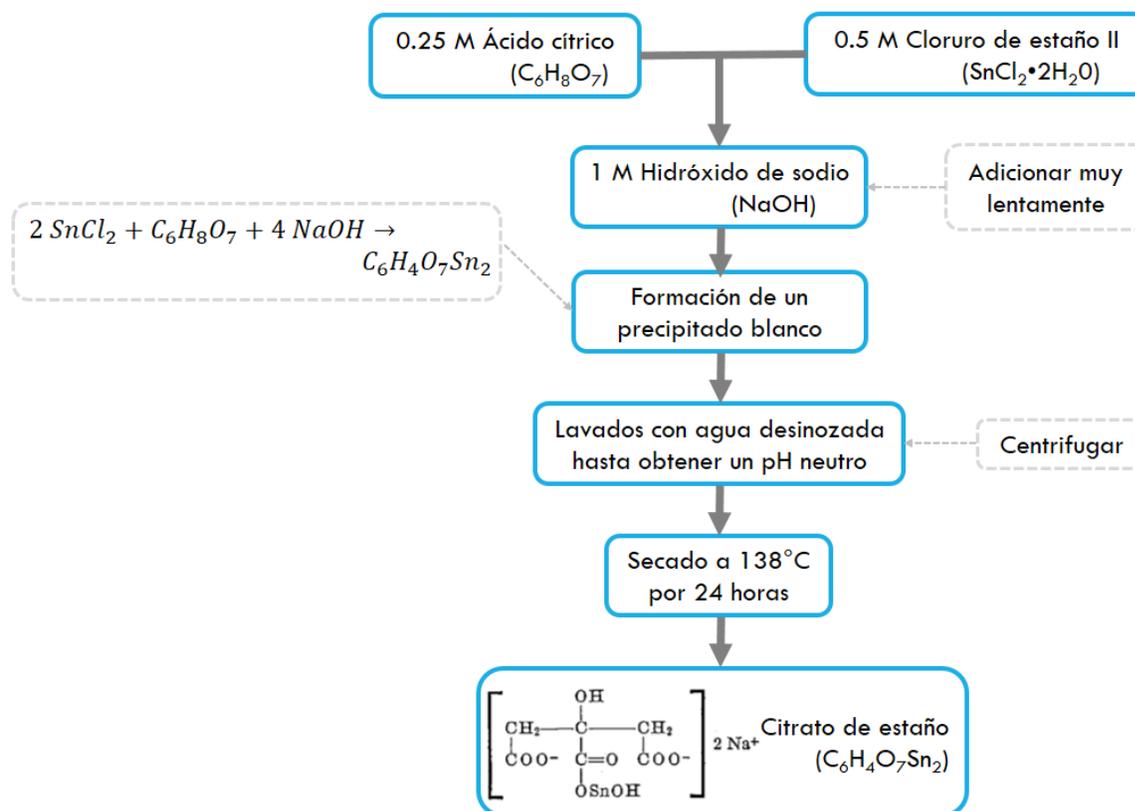


Figura 3.1: Proceso de síntesis del citrato de estaño (USA Patente n° 3 213 120, 1965).

3.1.2 Pretratamiento del sustrato metálico

Los electrodos de SnO₂-Sb fueron soportados sobre placas de titanio, las cuales recibieron un pretratamiento químico antes de ser recubiertas con los óxidos metálicos. El pretratamiento fue seleccionado de acuerdo con lo reportado previamente en la literatura: (Lipp & Pletcher, 1997), (Xu, Zhang, Yan, & Chu, 2011), (Feng, Cui, Logan, & Liu, 2008), (Shestakova, Bonete, Gómez, Sillanpää, & Tang, 2014), (Zhang, Xua, He, & Zhang, 2014), (Montilla, Morallón, Battisti, & Vázquez, 2004), (Río, Fernández, Molina, Bonastre, & Cases, 2010), (Kötz, Stucki, & Carcer, 1991); y se describe brevemente en la figura 3.2.

Cabe mencionar que los sustratos de titanio limpios pueden ser guardados en alcohol isopropílico hasta que sean recubiertos con los óxidos de metal en cuestión (Jiang-Tao, Shao-Yuan, Xiu-Ping, & Jin-Ren, 2007), (López-Morales, Castillo, García, Zayas, & Salgado, 2013).

Con la finalidad de remover el óxido de titanio superficial del sustrato es de uso común utilizar ácido clorhídrico durante el tratamiento de limpieza, sin embargo los iones Cl⁻ son difíciles de remover y cabe la posibilidad que éstos permanezcan en la superficie del electrodo, hecho que podría disminuir el tiempo de vida útil del electrodo, ya que altera

considerablemente las propiedades fisicoquímicas del material (Ibarguen, Mosquera, Parra, Castro, & Rodríguez-Páez, 2007). Por esta razón se decidió emplear ácido oxálico en lugar de HCl.

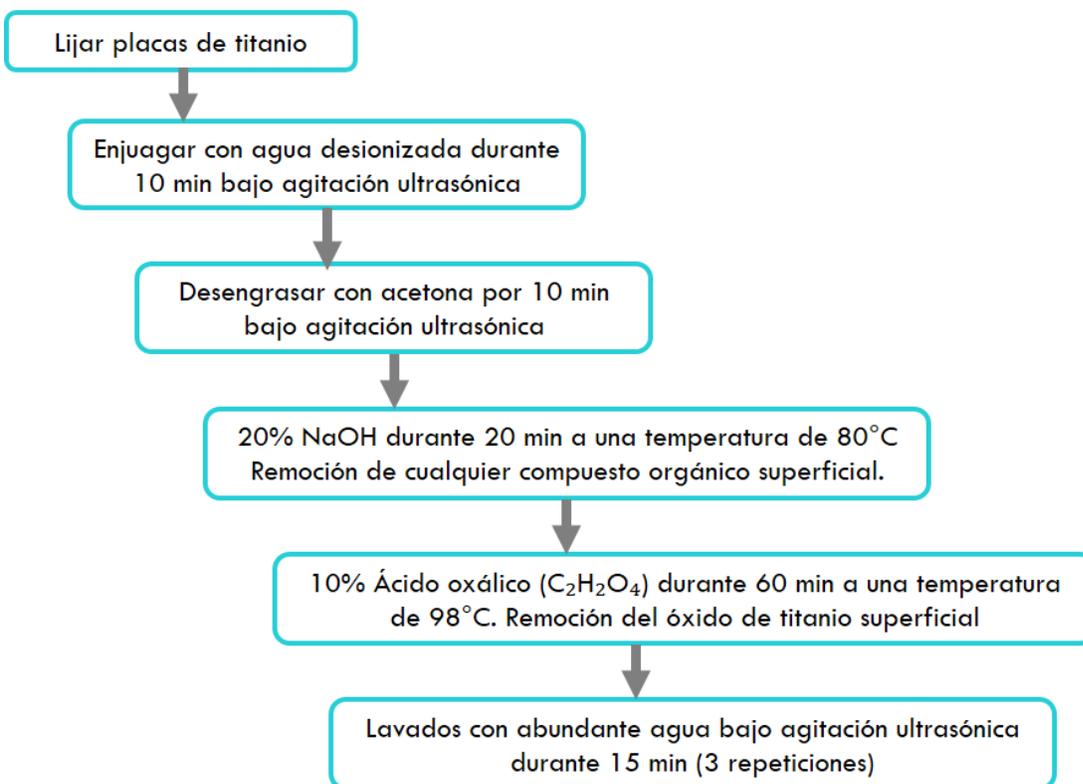


Figura 3.2: Proceso de limpieza de las placas de titanio.

3.1.3 Elaboración de los materiales electrocatalíticos

Después de sintetizar el citrato de estaño y ya efectuado el proceso de limpieza de las placas de titanio, se elaboran los recubrimientos electrocatalíticos utilizando la metodología propuesta en (Rodrigues & Olivi, 2003), (Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciríaco, 2014), (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011), tal como se indica en la figura 3.3a.

Sin embargo al reproducir el proceso de (Rodrigues & Olivi, 2003), se obtuvo como resultado fases segregadas de SnO_2 y Sb_2O_4 , entonces se realizaron algunas modificaciones, las cuales se indican con flecha de color rojo en la figura 3.3b. La principal variación consiste en el incremento de la temperatura de 60°C hasta 90°C , que se efectúa después de que los precursores de Sn(II)^3 y Sb(III) se mezclan en las diferentes relaciones molares y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización y no cuando se tiene el precursor de Sn(II) y Sb(III) aislados, como lo propone (Rodrigues & Olivi, 2003).

³ En este trabajo de tesis se utilizan los símbolos Sn(II) y Sb(III) para hacer referencia a los compuestos de estaño y antimonio utilizados como reactivos de partida para la síntesis de los DSA1-4.

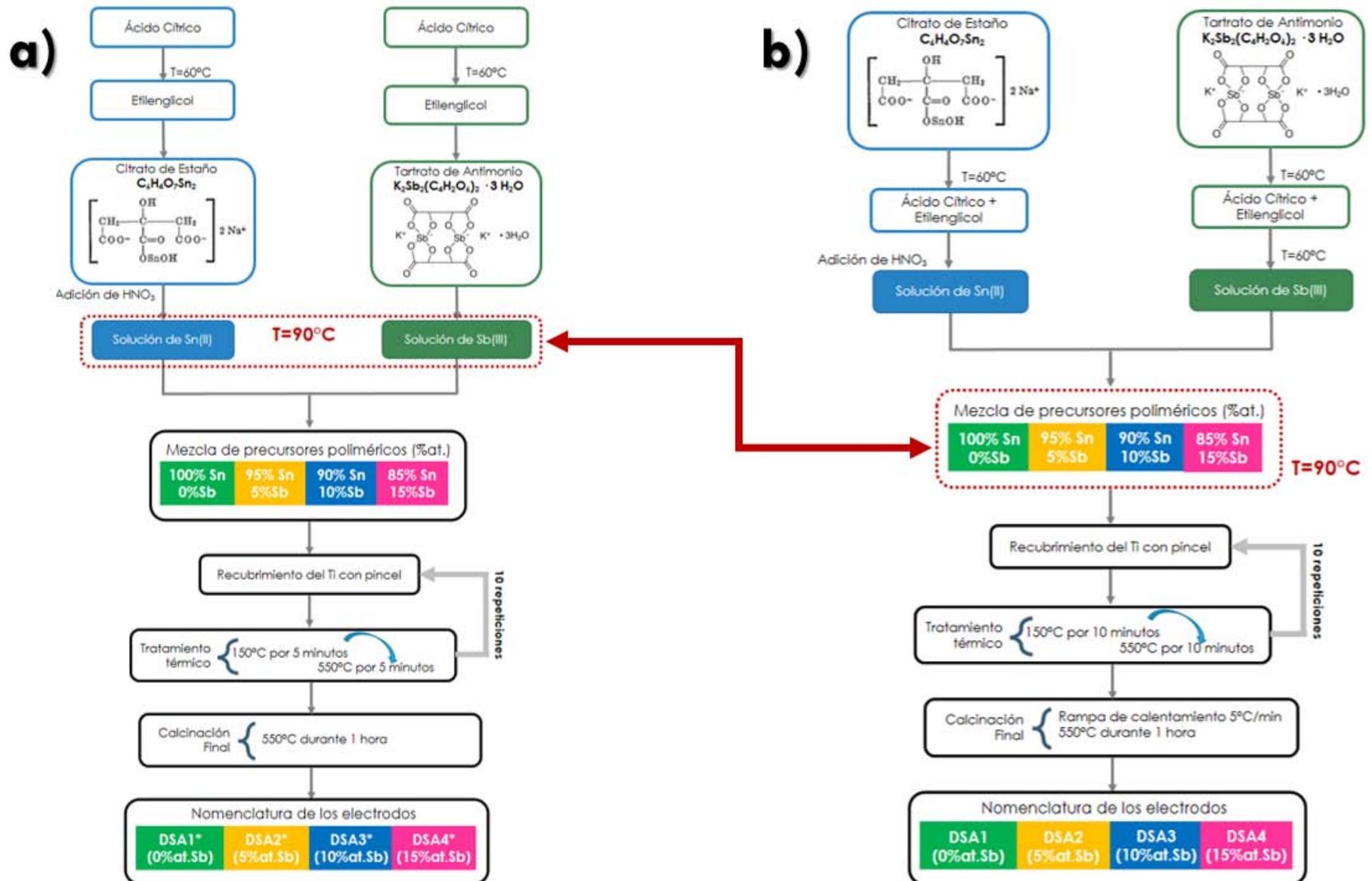


Figura 3.3: Proceso de elaboración las películas de óxido de antimonio dopado con antimonio: (a) propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003); (b) modificación realizada en este trabajo de tesis

Tal como se mencionó anteriormente, la composición del precursor polimérico juega un papel determinante en la actividad catalítica de los DSA, sin embargo se encontró en la literatura una gran discrepancia de la relación estequiométrica del ácido cítrico y etilenglicol utilizada en el método Pechini: (USA Patente n° 3 330 697, 1967), (Rodrigues & Olivi, 2003), (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011) y aquella que asegura la optimización de la matriz polimérica (Tai & Lessing, 1992). Por esta razón se realizó un estudio sistemático de la relación molar que deben de guardar cada uno de los componentes de la solución polimérica: ácido cítrico (**AC**), etilenglicol (**EG**). Dicho estudio se describe detalladamente en (García Osorio & Miranda-Hernández, 2015), donde se determinó que la mejor relación molar fue: **AC** (3.5 M) / **EG** (10 M) / **Me** (0.5 M) y (**Me**) que representa al contenido total de iones de Sn(II) y Sb(III) contenidos en el precursor polimérico

La relación molar de los iones de Sn(II) y Sb(III) juega un papel determinante en el desempeño electrocatalítico de estos materiales de electrodo. Sin embargo en la literatura existe una gran discrepancia entre la relación molar de deben de guardar estos iones: la técnica de spray pirolisis requiere de un nivel de dopado que va del 5 al 10% (Correa-Lozano, C., & De Battisti, 1996), (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997), mientras que el 7% representa la mejor composición para el método Pechini (Santos, Afonso, & Dutra, 2009), (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011). En este trabajo de tesis se decidió utilizar una relación molar Sn(II)/Sb(III) dentro del rango reportado: DSA2 (5%at. Sb) y DSA3 (10%at. Sb), así una cantidad ligeramente mayor DSA4 (15%at. Sb), aprovechando que el método propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003) ofrece la posibilidad de incorporar hasta el 34%at. de iones Sb(III) sin perder la estructura cristalina del SnO₂. La nomenclatura y composición de cada uno de los materiales de electrodo se describen en la tabla 3.1:

Tabla 3.1: Nomenclatura y relación molar Sn(II)/ Sb(III) utilizada en la preparación de los DSA1-4.

Nomenclatura de los ánodos	Relación Sn(II) [M]/ Sb(III) [M]
DSA1 (0%at. Sb)	0.000/0.500
DSA2 (5%at. Sb)	0.475/0.025
DSA3 (10%at. Sb)	0.450/0.050
DSA4 (15%at. Sb)	0.425/0.075

Cabe mencionar que en este trabajo de tesis los DSA1-4 son nombrados de manera general como SnO₂-Sb_xO_y, ya que a pesar de que la técnica de XRD muestra únicamente la fase correspondiente al óxido de estaño (tal como se muestra en la sección 4.1), cabe la posibilidad que existan fases segregadas de óxido de antimonio, que con las técnicas de caracterización empleadas no es posible determinar su estequiometría.

En cuanto a la temperatura del tratamiento térmico utilizada en la síntesis de los DSA1-4, estrictamente debió haber sido seleccionada mediante estudios termogravimétricos (TGA). Desafortunadamente, en este trabajo tesis no fue posible tener acceso oportuno a esta técnica; razón por la cual dichas temperaturas fueron seleccionadas de acuerdo con los

reportes en la literatura, donde se afirma que la descomposición térmica de los precursores orgánicos utilizados se lleva a cabo mediante una serie de reacciones exotérmicas, y en general se distinguen las siguientes etapas (Bernardi, y otros, 2002), (Bernardi, Leite, Longo, Conceição, & Souza, 2004):

Etapas 1: (40 a 100°C) ocurre la eliminación del agua

Etapas 2: (100 a 200°C) se lleva a cabo la reacción de esterificación entre el ácido cítrico y el etilenglicol, además continúa evaporando el agua que pudiera estar contenida dentro del precursor

Etapas 3: (200 a 300°C) se descompone la resina polimérica, se comienza a liberar CO₂, H₂O y especies que contienen anhídros.

Etapas 4: (300 a 450°C) las cadenas poliméricas comienzan a romperse y se elimina por completo la materia orgánica remanente.

La temperatura utilizada durante la calcinación final juega un papel muy importante, el mejor desempeño electroquímico de los ánodos elaborados a base de óxido de estaño-óxido de antimonio se obtiene a los 600°C (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011), (Santos, Afonso, & Dutra, 2009). Sin embargo, si se utiliza esta temperatura o valores superiores se incrementa la posibilidad de que se favorezca la formación de óxido de titanio entre la capa del óxido de estaño-óxido de antimonio y el sustrato, inhibiendo así el paso de electrones entre el sustrato de titanio y el óxido de estaño-antimonio, incrementándose la resistencia del electrodo (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997), (Kumar, Narayanan, Raman, & Seshadri, 589–597). Por esta razón fue seleccionada una menor temperatura para calcinación final y además existen reportes en la literatura en donde se asegura que a 550°C se obtienen materiales con un buen desempeño electrocatalítico (Ding, Feng, & Liu, 2007).

3.2. Caracterización fisicoquímica de los DSA1-4

Mediante la técnica de difracción de rayos X se comprobó la correcta síntesis del SnO₂ utilizando un equipo Rigaku DMAX 2200 y la técnica de ángulo rasante a 1.5° y 2θ. Previo a los ensayos electroquímicos, se evaluó la calidad de la película así como la variación en la morfología del cristal debido a la incorporación de Sb(III), mediante un microscopio de barrido de electrones SEM HITACHI SU 1510 y HITACHI S-5000, respectivamente. Mientras que un análisis de EDS ayudó a conocer la distribución de los elementos: Sn, Sb, Ti, O sobre en los electrodos de película (HITACHI SU 1510).

La determinación del coeficiente de absorción de los DSA1-4 fue determinado utilizando el espectrofotómetro de barrido UV-Vis-NIR Shimadzu UV-3101PC.

3.3 Caracterización electroquímica de los DSA1-4

La caracterización electroquímica se llevó a cabo utilizando una celda de tres electrodos mostrada en la figura 3.4.; como contraelectrodo una malla de platino y como electrodo de referencia un electrodo SSE (0.654 V vs. NHE); como electrodos de trabajo se utilizaron los DSA1-4 con diferentes cantidades de antimonio, los cuales fueron soportados en discos de titanio de ($A_G=0.196 \text{ cm}^2$) para llevar a cabo los estudios de caracterización o bien en placas ($A_G=1.5 \text{ cm}^2$) para la degradación del colorante azul reactivo 19.

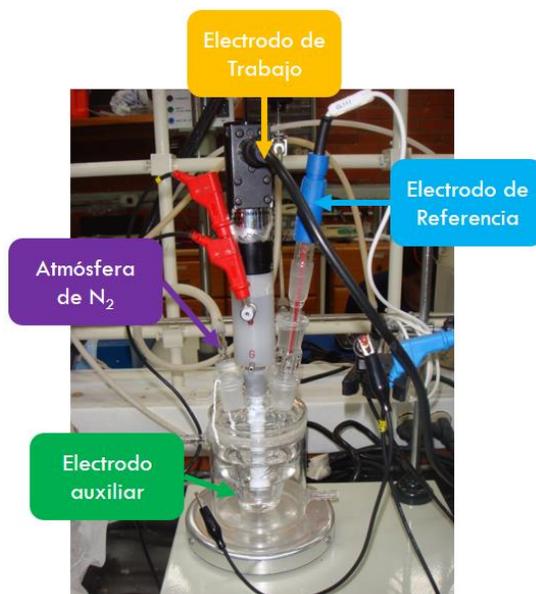


Figura 3.4: Celda de tres electrodos empleada en la caracterización electroquímica de los DSA1-4.

La caracterización electroquímica de los DSA1-4 se llevó a cabo utilizando diferentes electrolitos:

a) $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

Este sistema fue seleccionado tomando en cuenta los reportes en la literatura que efectúan una previa activación de los materiales de electrodo y además determinan algunos parámetros cinéticos como la pendiente de Tafel (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997), (Chen, Gao, & Chen, 2005).

Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica (VC) y lineal (VL) con una velocidad de barrido de 20mV/s (activación de los ánodos) y 1mV/s (evaluación de la pendiente de Tafel), el barrido de potencial inició desde el potencial de circuito (E_{OCP}) abierto hacia la zona de oxidación.

b) 0.01 M $K_4Fe(CN)_6$, 1 M KNO_3

El sistema fue empleado para conocer el comportamiento electroquímico de los DSA1-4 en la reacción redox de una molécula de respuesta conocida. Mediante la técnica de VC a diferentes velocidades de barrido: 10, 50, 100, 150, 200 mV/s y utilizando la ecuación de Randles–Sevcik, se determinó el área electroactiva (A_E)

Sin embargo, la técnica de VC tiene una contribución importante de corriente capacitiva que enmascara el proceso de transferencia de carga. Por esta razón se utilizó la técnica de cronoamperometría, aplicando pulsos de potencial mayores al potencial de pico de oxidación (E_{pa}) de las respuestas voltamperométricas durante 2 minutos, los cuales corresponden a la zona limitada por la difusión del ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo, de esta manera se determinó una nueva área electroactiva (A_E), y coeficiente de difusión utilizando la ecuación de Cottrell.

c) 5 ppm de RNO, 0.01 M Fosfatos de pH=7

El óxido de estaño-óxido de antimonio se caracteriza por la capacidad de generación de radicales hidroxilo en la superficie (Cominellis, 1994), sin embargo es preciso comprobar si los DSA1-4 sintetizados por el método Pechini son capaces de generar dichos oxidantes. Por esta razón se llevó a cabo un estudio de la degradación de la N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina (RNO), que actúa como atrapadora de $\cdot OH$ y posee un máximo de absorbancia de 440 nm, hecho que facilita su determinación mediante el uso de un espectrofotómetro.

Con la técnica de cronoamperometría, se aplicaron pulsos de potencial de 0.7, 1.0, 1.5 y 2.0 V vs. SSE durante 90 minutos, a una velocidad de rotación del electrodo de 500 rpm y un volumen de 15 ml. La absorbancia fue registrada cada 10 min o en intervalos menores de tiempo, en dado caso que el material de electrodo presentara gran actividad catalítica.

d) 0.42 M Na_2SO_4 de pH=11

Los efluentes textiles no sólo contienen colorantes, sino demás agentes auxiliares y sales inorgánicas, cuya composición se describe con mayor detalle en la sección 6.2.2, surge la necesidad de caracterizar el comportamiento electroquímico de los DSA1-4 en el mismo electrolito que el usado a en la industria textil, por esta razón fue seleccionado para estudiar las propiedades semiconductoras de los DSA1-4.

La técnica de VC permitió delimitar la ventana de potencial donde predominan los procesos capacitivos y no aquellos relacionados a la transferencia de carga. Posteriormente se utilizó

la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y las frecuencias: 10 015, 6 816, 4 642, 3 160, 2 153, 1 469, 1 001, 681, 463, 315, 215, 146, 100, 68, 45, 31, 21, 14 y 10 Hz; partiendo potenciales positivos hacia negativos cada 25mV y con una amplitud de la perturbación ac fue ± 10 mV. Utilizando la ecuación de Mott-Schottky se evaluaron la densidad de donadores (N_d), así como el potencial de banda plana (E_{fb}) de los DSA1-4.

e) *Efluente textil real*

La caracterización electroquímica permitió seleccionar al mejor material de electrodo: DSA4 (15%at. Sb), el cual fue utilizado en la degradación de 50 ml de un efluente textil real que contiene al colorante 28ppm del colorante azul reactivo19 (AR19), 0.42 M Na₂SO₄, 0.14 M Na₂CO₃ y los agentes auxiliares: Sera Lube® y Sera Quest®, en las concentraciones que normalmente se utilizan a nivel industrial. Este efluente industrial fue amablemente proporcionado por la empresa DyStar México.

Para la degradación del AR19 se aplicó una densidad de corriente de 5 mA/cm² durante 2 horas con una agitación magnética constante, en este caso el área del electrodo de trabajo fue de 1.5 cm². La concentración del colorante fue determinado utilizando un espectrofotómetro HACH DR 6000, mientras que el carbono orgánico total fue determinado mediante SHIMADZU TOC-V.

Cabe mencionar que todos los electrolitos se prepararon con agua desionizada (ultrapure Mili-Q 18.5 MΩ), con excepción del efluente real y se burbujeó N₂ durante 10 minutos previo a cada experimento, además todas las sales empleadas son de grado reactivo. La perturbación se realizó mediante un Bio-Logic VSP, la adquisición y tratamiento de las respuestas se realizaron mediante el software EC-Lab®.

Capítulo 4 Caracterización mediante XRD y SEM del SnO₂-Sb_xO_y

La preparación de SnO₂-Sb_xO_y consideró la metodología de (Rodrigues & Olivi, 2003), la técnica de difracción de rayos X permitió comprobar la síntesis y además proponer una modificación al método original. Los resultados fueron obtenidos con ángulo rasante a 1.5° y se presentan a continuación.

Por otro lado, las imágenes de SEM permiten conocer la calidad de la película de los DSA1-4 depositados sobre un sustrato de titanio, así como evaluar el cambio en la morfología que presenta el SnO₂ debido a la incorporación de Sb(III) al material de electrodo.

4.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de los DSA1*-4* sintetizados utilizando la metodología de (Rodrigues & Olivi, 2003) se muestran en la figura 4.1. Estos resultados indican la formación de fases segregadas de SnO₂ y Sb₂O₄, además en esta figura se presentan en color negro los ángulos de difracción y la intensidad característica del SnO₂ PDF#41-1445 y de color verde el patrón característico del Sb₂O₄ PDF#11-0694. Si bien los picos de difracción de la casiterita son de mayor intensidad también se aprecian los picos correspondientes a los planos (112) y (004) del Sb₂O₄ (indicados en un recuadro rojo), los cuales aumentan su intensidad a medida que se incrementa la cantidad de iones antimonio.

En la literatura, cuando se obtienen fases segregadas de óxido de estaño-óxido de antimonio normalmente se reporta al Sb₂O₅ (Correa-Lozano, C., & De Battisti., 1996), (Chen, Gao, & Chen, 2005), (Ni, Kirk, & J., 2015), o bien al Sb₂O₃ (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011), siendo el menos común el Sb₂O₄ (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014). Si se considera el intervalo de temperaturas que normalmente se utiliza en el tratamiento térmico de los DSA, el cual va desde 450° hasta 650 °C, se esperaría que el Sb₂O₄ fuera el óxido de antimonio más común, ya que el Sb₂O₅ resulta ser más estable cuando la temperatura de calcinación no rebasa los 400°C, mientras que para una temperatura entre los 500°-700°C la fase que predomina es Sb₂O₄ y al incrementar aún más la temperatura predomina el Sb₂O₃. Sin embargo la estequiometría del óxido de antimonio no sólo depende de la

temperatura y la composición de la atmósfera utilizada en el tratamiento térmico, sino también del proceso de síntesis, así como de los compuestos de estaño y antimonio utilizados reactivos de origen.

El Sb_2O_4 posee una mezcla Sb^{3+} y Sb^{5+} formadas a consecuencia de capas de coordinación incompletas, que se generaron durante la exposición a la atmósfera de la superficie. Esta relación depende de la temperatura, así como de la concentración de oxígeno presente en la atmósfera de calcinación (Ovenston, Sprínceaña, Walls, & Caldararu, 1994), (Rodrigues & Olivi, 2003).

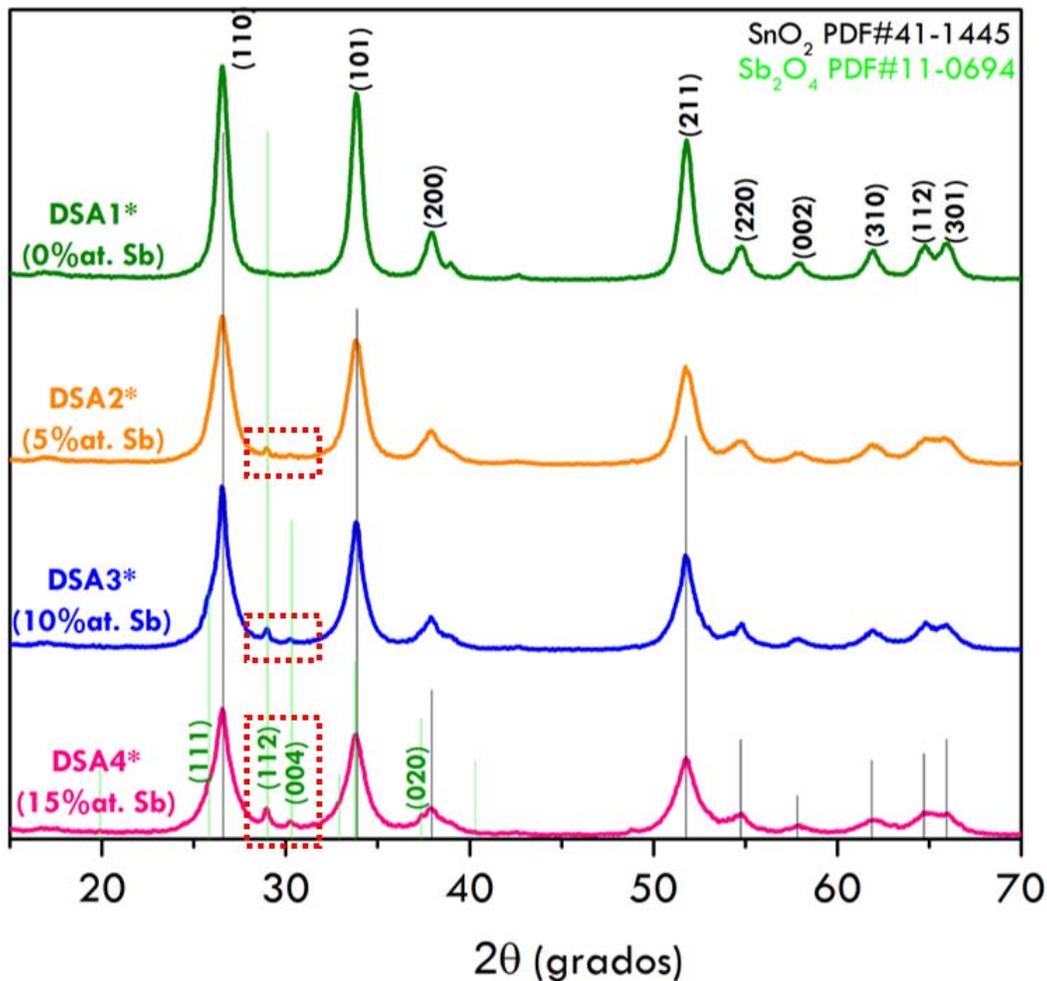


Figura 4.1: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1*-4* utilizando el método propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003), indicado en la figura 3.3a. Resultados obtenidos utilizando ángulo rasante a 1.5° .

Cabe señalar que los patrones de difracción de la figura 4.1 difieren con los resultados de (Rodrigues & Olivi, 2003), donde se reporta únicamente el patrón del SnO_2 hasta para un dopado del 34%at. Sb. En consecuencia modificó este método de síntesis (figura 3.3.b), los resultados obtenidos se presentan en la figura 4.2 y sólo se aprecian los picos de difracción

correspondientes al patrón de SnO_2 policristalino (línea negra, PDF#41-1445) y no se observa ningún máximo que indique la presencia de algún óxido de antimonio (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5), independientemente de la cantidad de Sb(III) utilizada en la síntesis. Sin embargo también se aprecian señales del sustrato de titanio (línea azul, PDF#44-1294), los cuales son más evidentes a medida que se incrementa la cantidad de Sb(III); este comportamiento ya había sido reportado con anterioridad y fue asociado con la pérdida de cristalinidad que induce el dopante sobre el óxido de estaño (Kong, Shi, Zhu, & Ni, 2007)

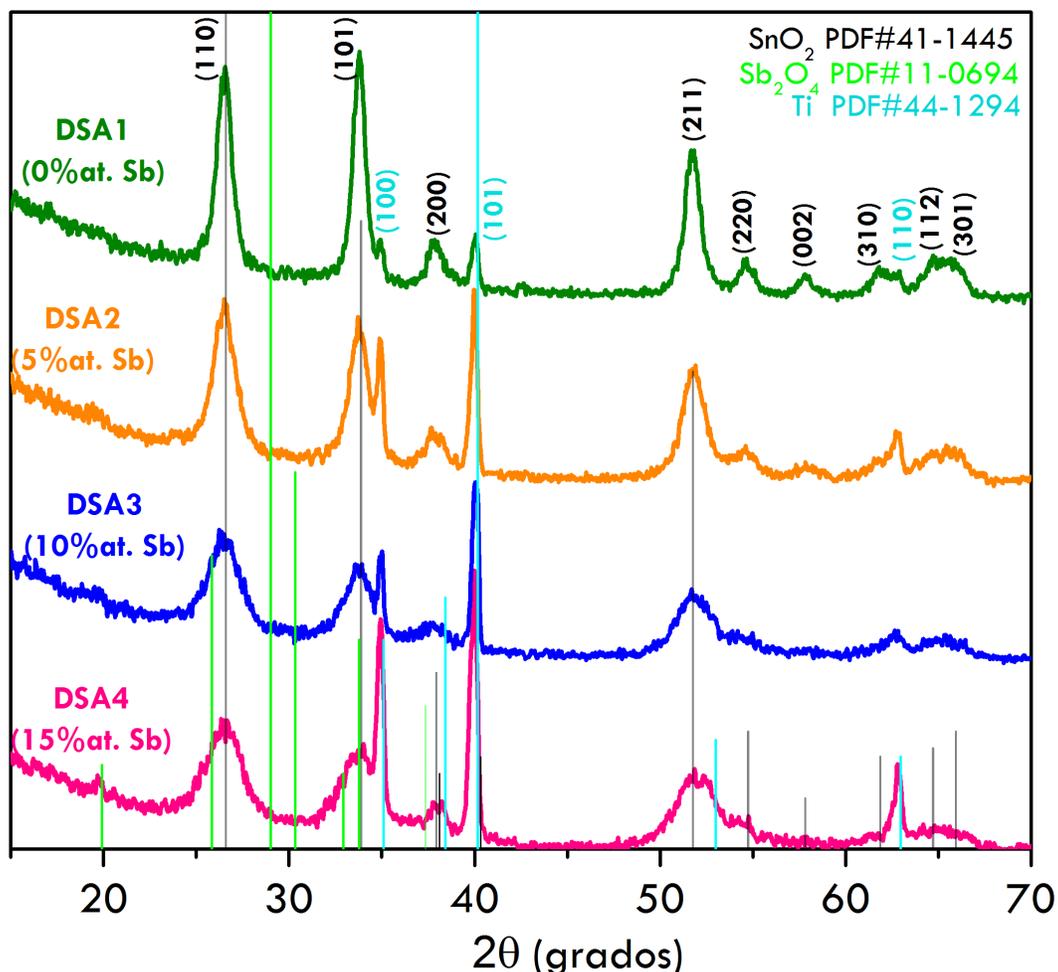


Figura 4.2: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1-4 modificando la metodología propuesta por (Rodríguez & Olivi, 2003). Resultados obtenidos utilizando ángulo rasante a 1.5° .

La contribución del titanio pudiera repercutir negativamente en el desempeño electrocatalítico de los DSA2-DSA4, ya que a medida que estos electrodos sean sometidos a una polarización anódica, resultará inevitable la formación de óxido de titanio que puede llegar a bloquear la transferencia de carga entre el $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ y el colector de corriente, sin embargo en la literatura es muy frecuente encontrar la interferencia del sustrato en el patrón de difracción de los óxidos de metales (Ding, Feng, & Liu, 2007),

(Zhang, Xua, He, & Zhang, 2014), (Rodrigues & Olivi, 2003), (Xu, Zhang, Yan, & Chu, 2011).

Detallando más en los resultados de la figura 4.2 se aprecia que el óxido de estaño, DSA1 (0%at. Sb) presenta un crecimiento preferencial del SnO₂ hacia el plano (101) mostrado en la figura 4.3c, sin embargo a medida que se incorpora el Sb(III); esta tendencia desaparece y se obtiene un crecimiento preferencial hacia el plano (110) mostrado en la figura 4.3b, tal como lo predice el patrón de la casiterita (PDF 41-1445, syn-SnO₂). Este comportamiento podría influir en las propiedades electrocatalíticas, ya que a pesar de que ambos planos cristalinos poseen átomos de oxígeno y de estaño, la interacción de las moléculas de agua será diferente a consecuencia de la densidad electrónica generada por el arreglo de átomos de Sn y O.

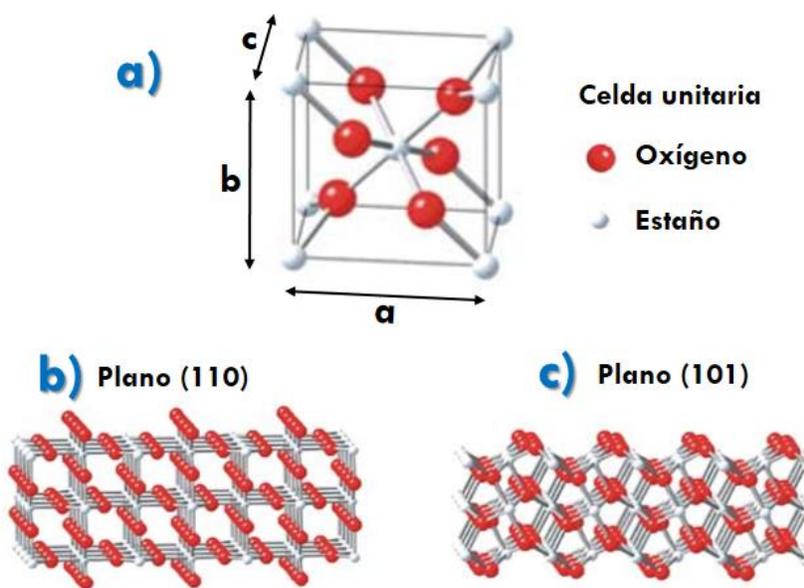


Figura 4.3: (a) Celda unitaria del SnO₂. Terminaciones estequiométricas de los planos: (b)-(110) y (c)-(101).

Otro aspecto que se observa de la figura 4.2, es que la incorporación de Sb(III) al electrodo provoca una disminución en la intensidad de los picos de difracción del SnO₂, así como un ensanchamiento de los mismos, (ver figura 4.2); hecho que sugiere una disminución de la cristalinidad y por lo tanto del tamaño del cristal. Para corroborar esto, mediante la ecuación de Scherrer (4.1) se estimó el tamaño promedio de cristal (Patterson, 1939):

$$d_p = \frac{k^* \lambda}{B \cos \theta} \quad 4.1$$

Dónde d_p es el diámetro del cristal, λ es la longitud de la onda de radiación (1.541), θ es el ángulo de difracción, k^* es la constante de Scherrer, que en este caso toma un valor promedio de 0.89 y B está relacionado con la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

El d_p de los DSA1-4 se muestra en la tabla 4.1; se observa que la incorporación del Sb(III) disminuye el tamaño del cristal, siendo de menor magnitud para DSA4 (15%at. Sb), tal como se puede apreciar en la figura 4.4a. Además la magnitud de los diámetros de partícula de los DSA1-4, son consistentes con los valores de la literatura utilizando el método Pechini, donde se reporta que a pesar que se incremente considerablemente la cantidad de dopante, no es posible obtener tamaños partícula menores a ~4 nm. (Rodrigues & Olivi, 2003).

Tabla 4.1: Tamaño de cristal y parámetros de red(a, c) y volumen de la celda unitaria (V) del SnO₂ depositado sobre los DSA1-4

Material de electrodo	d_p (nm)	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Cassiterite (SnO ₂) PDF#41-1445		4.7382	3.1871	71.5520
DSA1 (0at.% Sb)	9.5	4.7434	3.1897	71.7673
DSA2 (5at.% Sb)	7.3	4.7271	3.1816	71.0953
DSA3 (10at.% Sb)	5.2	4.7471	3.1915	71.9190
DSA4 (15at.% Sb)	4.8	4.7181	3.1771	70.7237

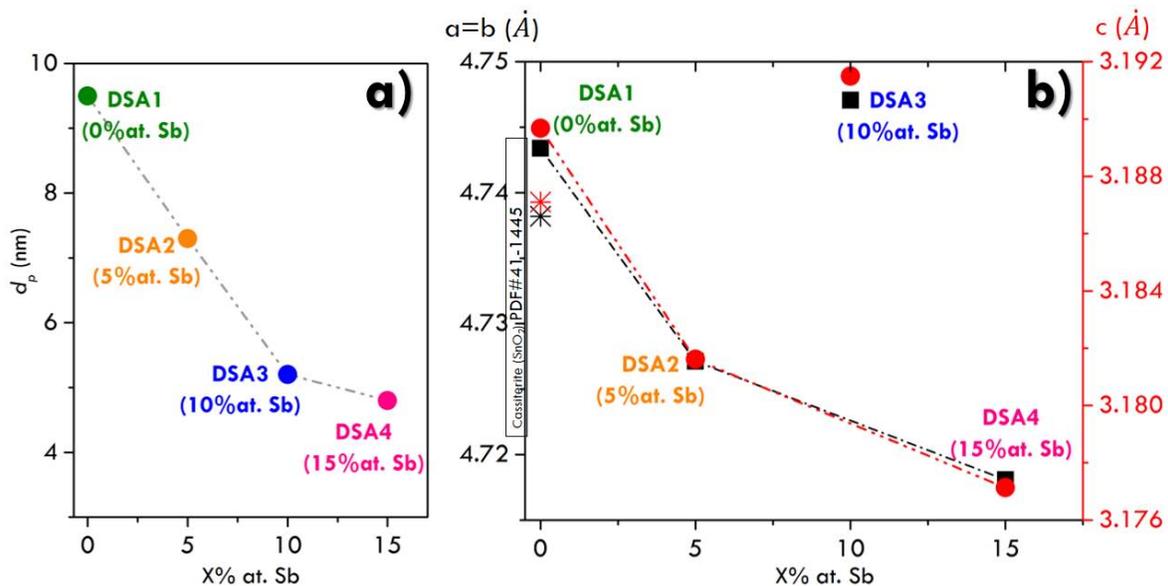


Figura 4.4: Variación del tamaño del cristal (a) y parámetros de red (b) en función del contenido de Sb(III) en el material de electrodo

La disminución del tamaño de cristal se atribuye a la preferencia del dopante por las zonas más externas, una alta concentración de Sb(III) genera una segunda fase de óxido de antimonio en las fronteras de grano, hecho que dificulta el crecimiento del sistema cristalino a base de óxido de estaño; es decir el óxido de antimonio actúa como un inhibidor del crecimiento del SnO₂. En consecuencia, se produce un incremento en el FWHM (Full Width at

Half Maximum) de los picos de XRD, evidencias de este comportamiento ya se han reportado en (Terrier, Chatelon, & Roger, 1997), (Bernardi, y otros, 2002), (Melo, y otros, 2007).

El óxido de estaño tiene una estructura cristalina tipo rutilo que contiene 6 átomos: dos de estaño y 4 de oxígeno y por lo tanto una coordinación octaédrica del Sn⁴⁺, tal como se indica en la figura 4.3a. La celda unitaria corresponde a una estructura tetragonal simple con dos aristas iguales (a y b), una tercera de menor magnitud (c); los ángulos formados entre ellas son de 90°. Utilizando la distancia interplanar (d) y los índices de Miller (h,k,l) obtenidos en la difracción de Rayos X, se determinaron los parámetros de red del SnO₂ mediante la ecuación 4.2 (Kittel, 2005).

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 4.2$$

Los parámetros de red (a, c), así como el volumen de la celda unitaria (V) obtenidos para los DSA1-4 se muestran en la tabla 4.1; en general se observa que la incorporación de Sb(III) provoca una ligera disminución en dichos parámetros. Este comportamiento también se muestra en la figura 4.4b, sin embargo resulta evidente notar que el DSA3 (10%at. Sb) queda fuera de esta tendencia, mientras que el DSA1 (0%at. Sb) presenta valores ligeramente superiores al patrón de SnO₂ policristalino (41-14455, syn-SnO₂), indicados con asteriscos en la figura 4.4b; en contraste el DSA4 (15%at. Sb) presenta los parámetros de red de menor magnitud.

Los radios iónicos de las especies químicas en cuestión:

$$Sb^{5+}(0.062nm) < Sn^{4+}(0.072nm) < Sb^{3+}(0.090nm) \quad 4.3$$

Si el Sb⁵⁺ sustituye al Sn⁴⁺, el tamaño de la celda unitaria disminuye como consecuencia del menor radio iónico del Sb⁵⁺ (Thangaraju, 2002), (Bernardi, y otros, 2002) (Bernardi, Feitosa, Paskocimas, Longo, & Paiva-Santos, 2009). Este comportamiento es el que presentan los DSA2 y 4, por lo tanto se podría pensar que el óxido de estaño está dopado con iones de Sb⁵⁺, entonces se esperaría que estos materiales de electrodo incrementen significativamente su conductividad ya que como se mostró en la ecuación 1.5, el Sb⁵⁺ aporta un par de electrones libres a la red cristalina del óxido de estaño.

Cabe señalar que la existencia de estos iones dentro de la red cristalina del SnO₂ implica una reacción de oxidación del Sb(III) (ecuación 4.4), inicialmente utilizado como fuente de cationes de antimonio.



Por otro lado, el DA3 (10%at. Sb) queda fuera de esta tendencia, debido a que los parámetros de red incrementan su magnitud en comparación con el patrón de carsiterita, por lo tanto sugiriendo que iones de Sb³⁺ sustituyeron al Sn⁴⁺ dentro de la red cristalina.

En cuanto al DSA2 (5%at. Sb), en la tabla 4.2 se comparan sus parámetros de red con algunos óxidos de metal reportados en la literatura, en general se observa la incorporación del 5%at. de antimonio al material de electrodo produce una disminución en el tamaño de la celda unitaria, a excepción del óxido de metal sintetizado un método similar de precursores poliméricos, el cual presenta parámetros de red ligeramente mayores en comparación con el patrón de SnO₂ policristalino (41-14455, syn-SnO₂). Este comportamiento podría estar asociado a la sustitución de Sn⁴⁺ por Sb³⁺ dentro de la red cristalina, debido a que esta sustitución ocasiona un incremento en la magnitud de los parámetros de red debido al mayor radio iónico del Sb³⁺ y a la repulsión electrostática de cationes (Thangaraju, 2002), (Bernardi, y otros, 2002) (Bernardi, Feitosa, Paskocimas, Longo, & Paiva-Santos, 2009).

Tabla 4.2: Parámetros de red (a, c) y volumen de la celda unitaria (V) de SnO₂ que contienen el ~5%at.Sb.

Método de síntesis	Contenido de Sb	a=b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Precursor polimérico (D) (López-Morales, Zayas, Contreras, & Salgado, 2013)	5%at. Sb	4.7330	3.2150	72.0201
Método Pechini (F) (Este trabajo)	5%at. Sb	4.7271	3.1816	71.0953
Electrodepósito (F) (Ding, Feng, & Liu, 2007)	4%at. Sb	4.7200	3.1780	70.8008
Reflujo de SnCl ₂ ySbCl ₃ (D) (Krishnakumar, y otros, 2009)	5%at. Sb	4.6901	3.2019	70.4323

(D) corresponde a óxidos de metal en polvo, (F) fue utilizado para nombrar óxidos de metal depositados como películas depositados sobre un sustrato de titanio

Utilizando la técnica de difracción de rayos X no es posible establecer la cantidad de antimonio Sb³⁺ y/o Sb⁵⁺ que posee cada material de electrodo. Sin embargo, se ha reportado que esta relación está determinada por la cantidad de dopante: para concentraciones menores al 10% predomina los iones Sb⁵⁺; del 10 al 20% coexiste una mezcla de Sb³⁺ y Sb⁵⁺; para concentraciones mayores al 20% predomina el Sb³⁺, sin embargo esta relación también resulta afectada por la temperatura utilizada en el tratamiento térmico (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995), (Thangaraju, 2002), (Grzeta, y otros, 2002). Entonces se podría pensar que el DSA2 (5%at. Sb) posee una mayor cantidad de Sb⁵⁺, mientras que el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb) contienen una mezcla de Sb³⁺ y Sb⁵⁺.

Por lo tanto, la modificación al método Pechini (USA Patente n° 3 330 697, 1967), (Rodrigues & Olivi, 2003) permite obtener ya sea una solución sólida de óxidos de metal mixtos, ya que se ha reportado que es posible lograrla con un porcentaje de dopado de antimonio del 14%at. (Grzeta, y otros, 2002); o bien pequeñas partículas de óxido de antimonio distribuidas homogéneamente sobre el óxido de estaño que no pueden ser identificadas debido al límite de detección de los Rayos X.

Finalmente la caracterización de los DSA1-4 mediante difracción de rayos X permitió conocer el tamaño de partícula del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$, así como describir de manera indirecta los posibles estados de oxidación del antimonio, la morfología de los óxidos de estaño y antimonio será determinada mediante el uso del microscopio de barrido de electrones (SEM).

4.2 Microscopía de barrido de electrones (SEM)

En la preparación de DSAs es práctica común realizar un tratamiento de limpieza a los sustratos de Ti para aumentar la rugosidad y remover el TiO_2 superficial que pudiera actuar como aislante, disminuyendo así la adherencia del recubrimiento catalítico y perjudicando el tiempo de vida útil del material anódico (Lipp & Pletcher, 1997).

En la figura 4.5 se muestran las imágenes de SEM para un menor (a) y mayor (b) acercamiento de una placa de titanio, después del pretratamiento químico con 20% wt. NaOH seguido de 10% wt. Ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), los detalles experimentales se encuentran descritos en la sección 3.1.2. Se observa una superficie rugosa y el pretratamiento cumple con su objetivo de remover impurezas, ya que un estudio de EDS confirmó que la superficie está libre de oxígeno y por lo tanto de óxido de titanio.

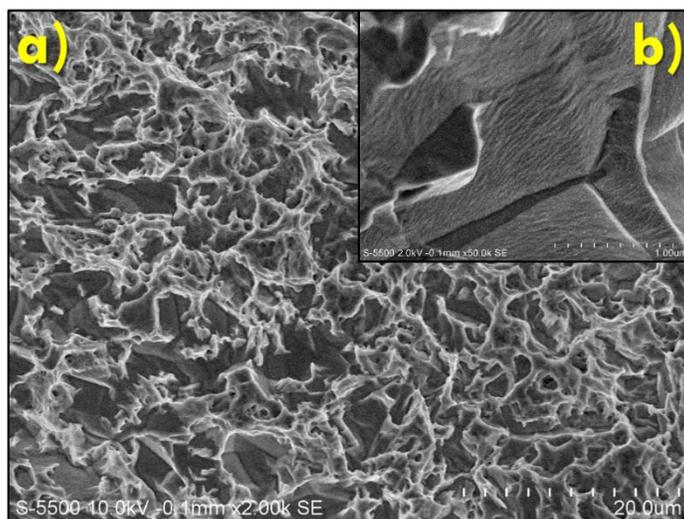


Figura 4.5: Imágenes de SEM para un menor (a) y mayor (b) acercamiento de una placa de titanio después del pretratamiento químico.

El depósito de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ sobre el sustrato de titanio limpio presenta una coloración azul, que cobra intensidad a medida que se incrementa la cantidad de Sb(III) en el electrodo, tal como se muestra en la figura 4.6. Este comportamiento se atribuye a la absorción anormal de luz que se produce cuando coexisten dos estados de oxidación de un mismo elemento, en este caso se debe a la transferencia de carga entre el Sb^{3+} y Sb^{5+} dentro de la red cristalina del SnO_2 , además la concentración de portadores de carga libres mueve el límite

del plasma hacia longitudes de onda comprendidas dentro del intervalo visible (Kojima, Kato, & Gatto, 1993).

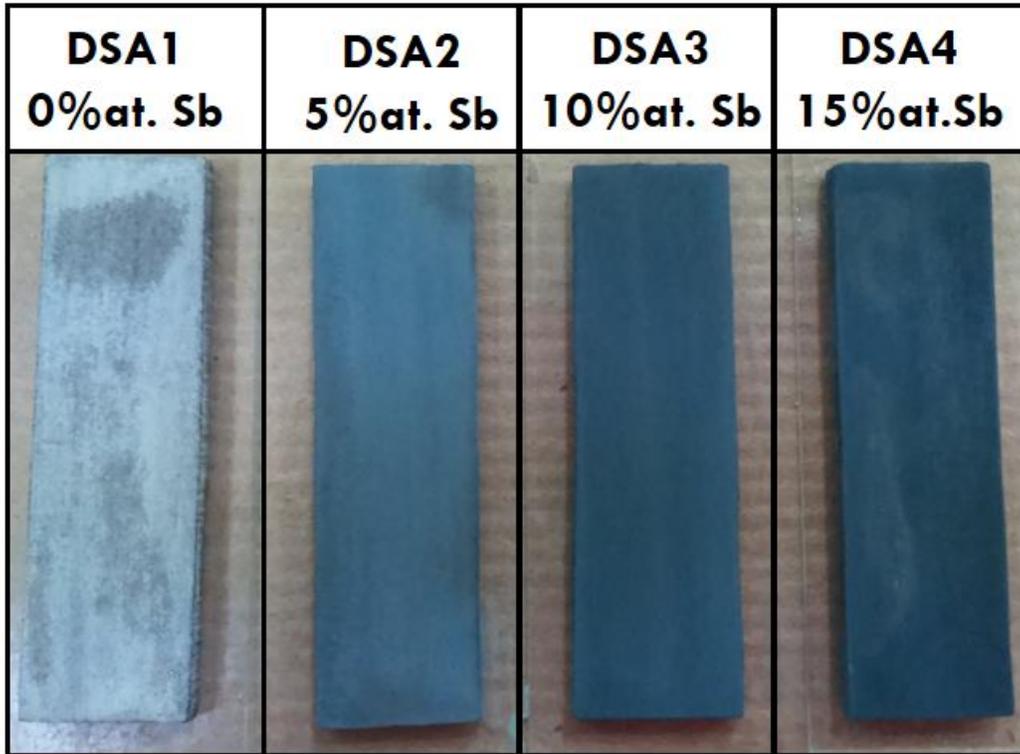


Figura 4.6: DSA1-4 sintetizados por el método Pechini soportados sobre titanio.

Cabe mencionar que la coloración que se produce al emplear el método Pechini y sol-gel, resulta ser de menor intensidad en comparación con los resultados obtenidos utilizando sputtering o spray pirolisis, que en ocasiones llega a presentar una coloración negra para bajas concentraciones de dopante (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995). En consecuencia, si el método de síntesis produce cambios tan evidentes en la coloración que pueden ser observados a simple vista, se espera que las propiedades fisicoquímicas de las películas se modifiquen según la síntesis y las condiciones utilizadas.

El efecto que produce el dopante en la calidad de la película, así como en la morfología del óxido de estaño se estudió mediante microscopía de barrido de electrones. En la figura 4.7 se muestran las imágenes de SEM que proporcionan información sobre la calidad de las películas de los DSA1-4, en general se observa que todos los electrodos presentan la típica superficie “mud-crack”, es decir el recubrimiento catalítico de los óxidos de metales presenta grietas y fracturas, generadas como consecuencia del tratamiento térmico que recibieron. Este hecho podría impactar negativamente en su durabilidad, ya que se ha reportado que los ánodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$ que poseen recubrimientos homogéneos y compactos prolongan sus tiempo de vida útil (Shao, Li, Xu, & Yan, 2014), (Ding, Feng, & Liu, 2007).

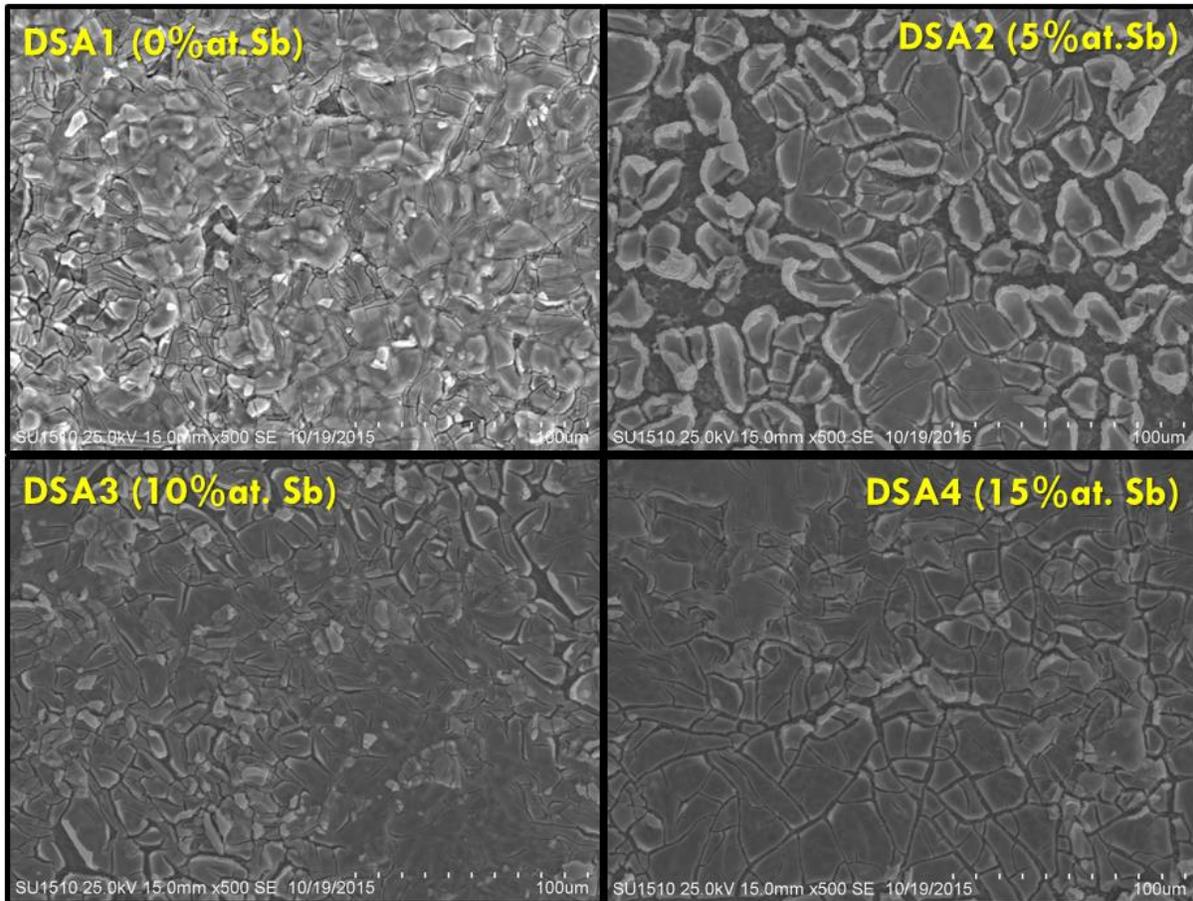


Figura 4.7: Imágenes de SEM (x500) correspondientes a los electrodos de óxido de estaño con diferentes cantidades de antimonio (DSA1-4).

Si bien la figura 4.7 proporciona información acerca de la calidad del recubrimiento, no es posible apreciar el efecto del dopante sobre el tamaño de partícula del óxido de estaño. Por esta razón, en la figura 4.8 se presentan imágenes de SEM de un mayor acercamiento y resulta evidente notar que los recubrimientos catalíticos son porosos, además las imágenes correspondientes a un acercamiento x20.0k (figura 4.8a-c) permiten apreciar las diferentes capas del recubrimiento catalítico.

Debido al tratamiento térmico al que son sometidos los DSA1-4, es inevitable la formación de superficies de tipo “mud-crack”, que contiene grietas y fracturas, sin embargo se esperaba que éstas fueran recubiertas por las capas posteriores, tal como se observa en la figura 4.9, para que de esta manera se forme una superficie homogénea y compacta. Sin embargo éstas imágenes de SEM de la figura 4.8a-c demuestran no se obtiene esta superficies compactas.

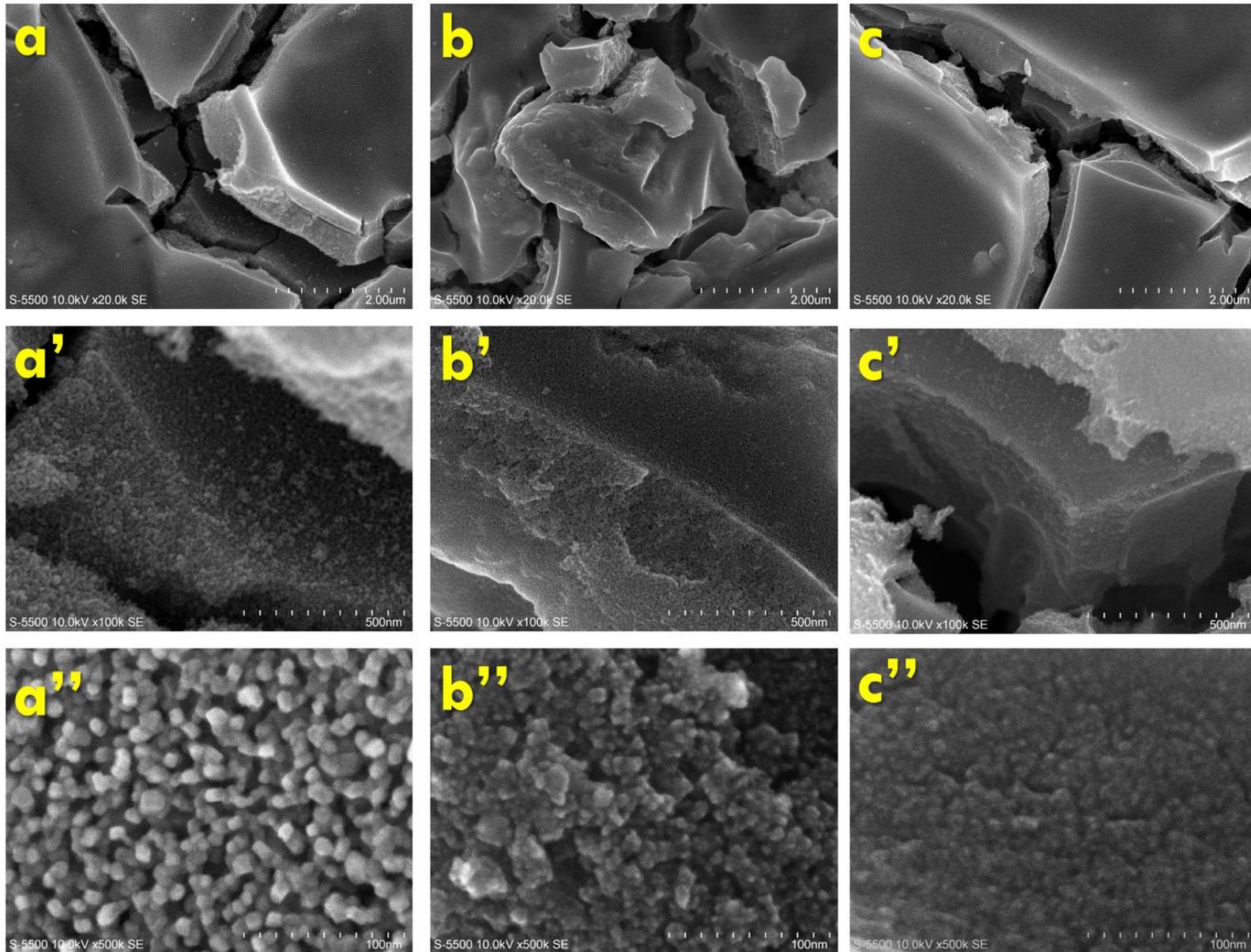


Figura 4.8: Imágenes de SEM correspondientes a los electrodos de óxido de estaño con diferentes cantidades de antimonio: (a-a'') DSA1 (0%at. Sb), (b-b'') DSA3 (10%at. Sb) y (c-c'') DSA4 (15%at. Sb). Obtenidas a diferentes aumentos (a-c) x20k, (a'-c') x100k, (a''-c'') x500k.

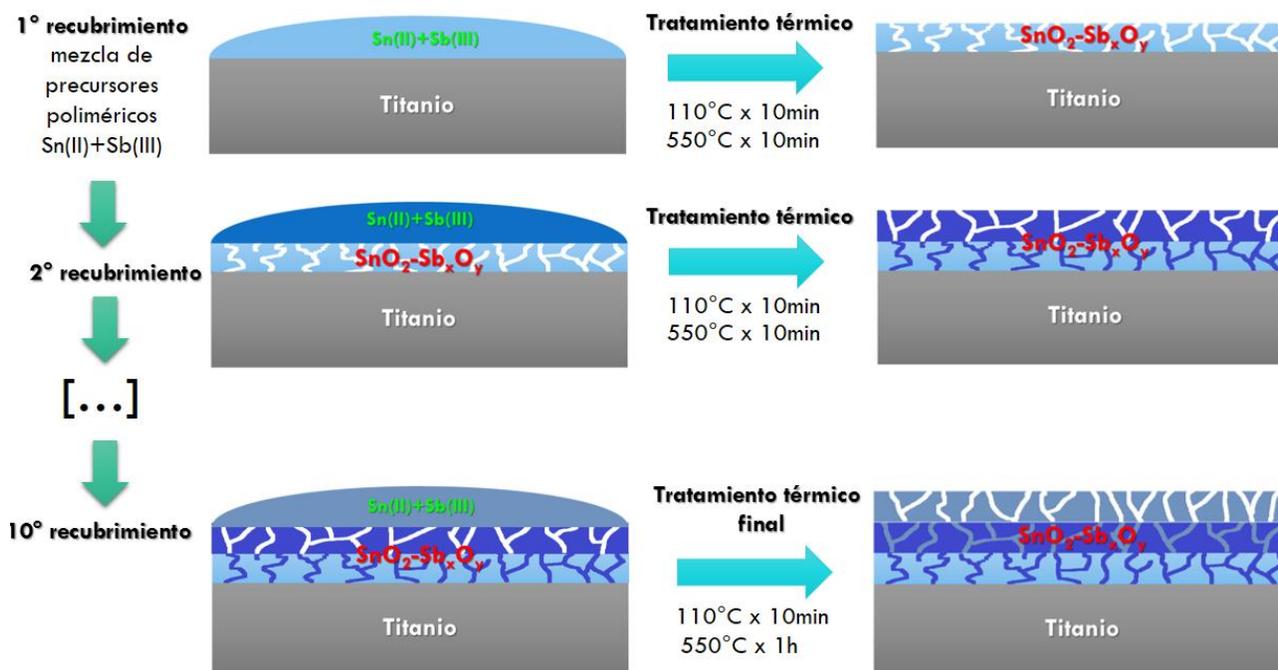


Figura 4.9: Representación de la formación de la superficie tipo "mud-crack" de los DSA1-4.

El efecto del dopante sobre el tamaño de partícula del óxido de estaño se aprecia en las figuras 4.8a"-c", ya que a medida que se incrementa el contenido de Sb(III) al material de electrodo, disminuye el tamaño de partícula, en consecuencia el DSA4 (15%at. Sb) posee el menor tamaño de cristal. Esta tendencia es congruente con los resultados de XRD y se observa que los tamaños de partícula son similares a los obtenidos mediante la ecuación de Scherrer (4.1).

Cabe destacar que la morfología del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ sintetizados por el método Pechini es muy distinta a la obtenida por el método de spray-pirólisis, donde los recubrimientos son más compactos donde el tamaño del cristal es mucho mayor de formas triangular (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997), (Yao P. , 2011).

Adicionalmente, se llevó a cabo un estudio de EDS con el objetivo de conocer la distribución de los diferentes iones sobre la superficie de los electrodos, si bien esta técnica no es 100% cuantitativa permitirá tener una idea más clara sobre la aglomeración de ciertos elementos en zonas específicas.

A manera de ejemplo, en la figura 4.10 se presentan una imagen de SEM del DSA3 (15%at. Sb) y sus espectros de EDS (a-c). Cuando se realiza el análisis de manera puntual, se observa que las zonas más oscuras (figura 4.10a marcada en color azul) presentan un mayor porcentaje atómico de titanio, mientras que las zonas más claras (indicada en color verde, figura 4.10b) se relacionan a un mayor porcentaje de estaño y una menor contribución por parte del sustrato metálico, hecho que pone en evidencia la heterogeneidad de este tipo de recubrimientos. Por lo tanto se requiere de una muestra representativa, es decir de mayor área para realizar el estudio

de EDS (indicada de color amarillo, figura 4.10c); se determinó que el porcentaje molar de estaño presenta un valor intermedio entre los resultados obtenidos para la zona oscura (indicada en azul) y la zona clara (indicada en verde). Un comportamiento similar se presenta para el titanio.

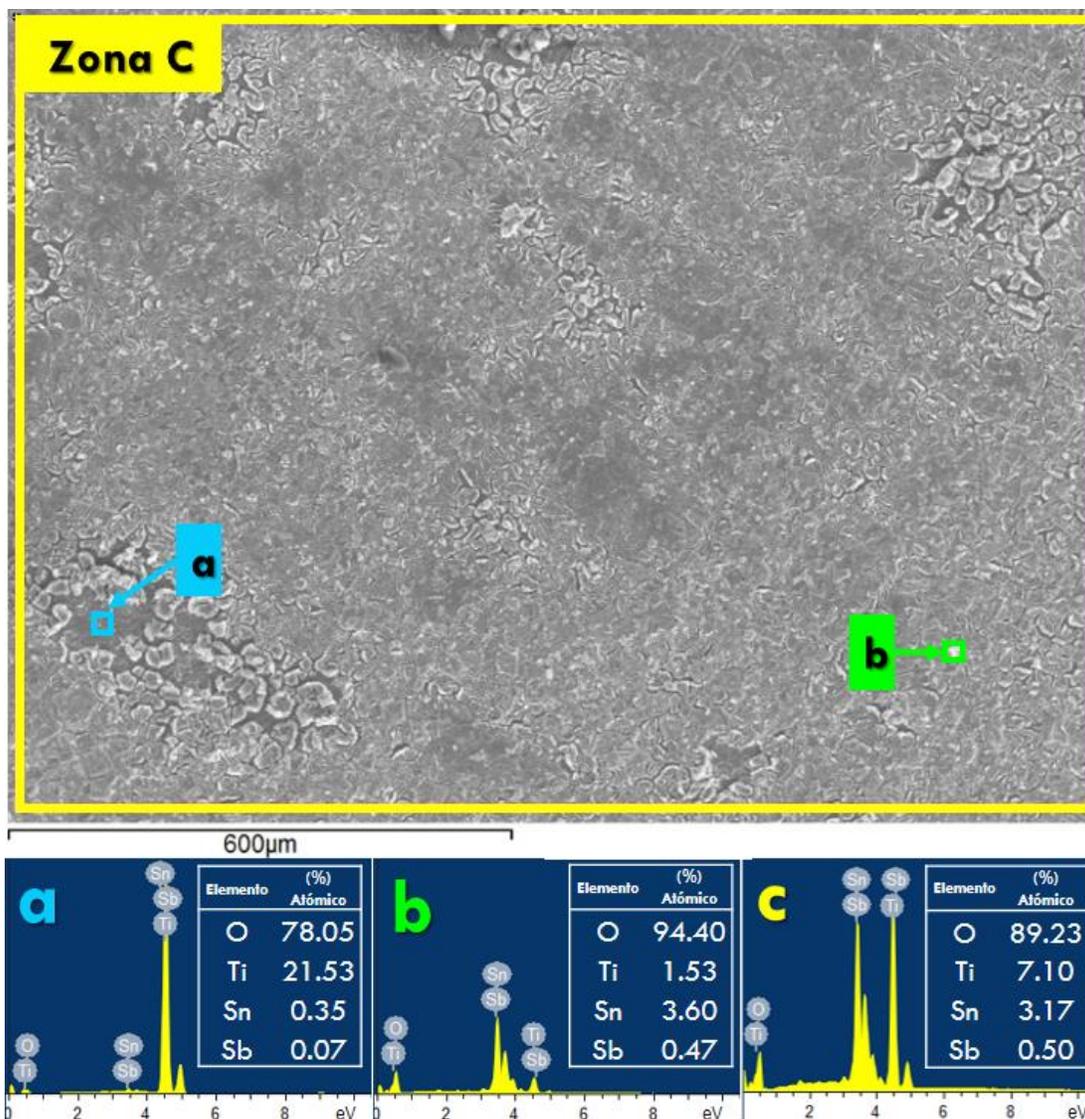


Figura 4.10: Imagen de SEM del DSA3 (10%at. Sb) y sus espectros de EDS: (a-b) fueron obtenidos de manera puntual y (c) considera una zona mayor.

En tabla 4.3 se muestra el porcentaje molar de los diferentes elementos: oxígeno, titanio, estaño y antimonio que constituyen a los DSA1-4, utilizando un área similar a la señalada en color amarillo en la figura 4.10c, para llevar a cabo el análisis EDS. El porcentaje molar de oxígeno permanece prácticamente constante para todos los materiales de electrodo, sin embargo para la cantidad de titanio aumenta a medida que se incrementa la cantidad de estaño, cabe mencionar que este comportamiento ya se había puesto en evidencia en el estudio de Rayos X, donde la intensidad del pico de titanio se incrementa a medida que aumenta la cantidad de dopante, hecho que puede estar asociado a un diferente espesor del recubrimiento electrocatalítico de los DSA1-4.

Tabla 4.3: Composición de los electrodos DSA1-4, valores obtenidos a partir de un estudio de EDS.

Elemento	DSA1 (0%at. Sb)	DSA2 (5%at. Sb)	DSA3 (10%at. Sb)	DSA4 (15%at. Sb)
Oxígeno (Ka)	91.26 ± 0.18	90.23 ± 0.37	89.28 ± 0.07	90.20 ± 2.02
Titanio (Ka)	2.86 ± 0.49	5.09 ± 0.75	7.21 ± 0.16	6.74 ± 3.75
Estaño (La)	5.82 ± 0.26	4.30 ± 0.35	3.04 ± 0.18	2.48 ± 1.38
Antimonio (La)	----	0.39 ± 0.02	0.48 ± 0.04	0.59 ± 0.35
%Sb	0%	5.29%	10.58%	16.00%

Así mismo, en la tabla 4.3 se presenta el porcentaje molar del contenido de Sb(III) determinado a partir de los resultados de EDS. A pesar de que las energías de ionización del estaño y del antimonio son muy cercanas de 3.4 y 3.6 keV, respectivamente (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011); se observa que la relación molar Sn⁴⁺/Sb^{X+} es muy cercana al contenido inicial de dopante utilizado en la elaboración de los DSA2-4 (Sección 3.1.3), sin embargo no se descarta la posibilidad de que las señales correspondientes al Sn y Sb estén traslapadas y no correspondan a estos valores. Por esta razón se requiere un estudio más riguroso, como XPS, que permita conocer con certeza tanto la composición, así como el estado de oxidación de los cationes de antimonio y estaño en los DSA1-4; se esperaría que esta relación fuera muy similar a la relación molar utilizada en la preparación de estos materiales ya que el método Pechini ofrece la posibilidad de tener un mejor control sobre esta variable, pero se desconoce los posibles estados de oxidación del antimonio (USA Patente n° 3 330 697, 1967), (Bernardi, y otros, 2002), (Rodrigues & Olivi, 2003).

Los resultados de XRD y SEM de los DSA1-4 pusieron en evidencia la necesidad de optimizar del depósito del SnO₂-Sb_xO_y ya que la aplicación de los precursores poliméricos utilizando un pincel conlleva un gran error experimental y no se obtienen recubrimientos del mismo espesor, una técnica que quizá ayudaría superar esta problemática sería el depósito mediante dip-coating.

Capítulo 5 Caracterización electroquímica de los ánodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ en diferentes electrolitos

Después del proceso de síntesis, surge la necesidad de caracterizar electroquímicamente a los DSA1-4, para evaluar de qué manera el dopante influye en su comportamiento y desempeño como material de electrodo en diversos electrolitos y de esta manera poder compararlos con respecto a electrodos similares previamente reportados en la literatura. Es práctica común iniciar con una activación de los materiales de electrodo en medio ácido, así como evaluar algunos de los parámetros cinéticos de la reacción de evolución de agua, ya que como se describió en la sección 2.1 y 2.2 es una reacción que se lleva a cabo de manera simultánea con la generación de radicales hidroxilo.

Posteriormente, se utilizó el sistema 10^{-2} M $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1M KNO_3 para conocer el comportamiento de los DSA1-4 durante la oxidación directa de una molécula de respuesta conocida, además este electrolito permite estimar un área electroactiva que dependerá de la cantidad de dopante presente en el material de electrodo.

El poder oxidante de los DSA1-4 dependerá de la cantidad de radicales hidroxilo que sean capaces de generar en la superficie del electrodo, por esta razón se utilizó a la N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina (RNO) como atrapadora de $\cdot\text{OH}$, como electrolito soporte 0.01 M Fosfatos de pH=7 con la finalidad de evitar contribuciones adicionales de pH que afecten la estabilidad de los agentes oxidantes generados electroquímicamente.

Es muy importante recordar que el óxido de estaño es un semiconductor que posee una resistencia grande, si bien se espera que la incorporación de Sb(III) mejore su conductividad, ésta seguirá siendo mayor que la correspondiente a un electrodo metálico. Por lo tanto es necesario considerar la caída óhmica que se genera por la resistividad del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ al realizar cada uno de los experimentos de la caracterización electroquímica, desafortunadamente en este trabajo de tesis no fue considerada, en consecuencia los resultados obtenidos deben ser analizados con cautela, pero a pesar de esto proporcionan una idea clara sobre el efecto del dopante sobre el material de electrodo.

5.1 Sistema electrolítico 1M H₂SO₄

5.1.1 Activación electroquímica de los DSA1-4

Este tipo materiales requieren de un cierto número de ciclos para obtener voltamperogramas reproducibles, en la figura 4.1 se presentan los diferentes barridos de potencial, así como un inserto que corresponde a un acercamiento que muestra el número de ciclos utilizados para conseguir respuestas reproducibles, los cuales fueron obtenidos en 0.1M H₂SO₄ a 20mV/s, iniciando el barrido desde el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) hacia la zona de oxidación y utilizando una ventana de potencial de -0.2 a 2 V vs. SSE.

Cabe mencionar que la ventana de potencial utilizada comprende la zona de oxidación de agua, representada de manera general en la ecuación 5.1:



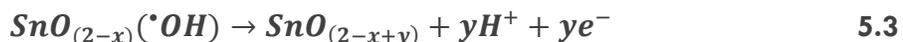
En el caso del DSA1 (0%at. Sb) se requieren 30 ciclos para lograr una respuesta reproducible, mientras que los demás electrodos que contienen dopante requieren de 40. Cabe mencionar que el número de ciclos requeridos para activar o estabilizar al este tipo de óxidos de metales, está estrechamente relacionado con la cantidad de defectos que contengan.

La técnica de depósito de vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) favorece la formación de óxidos estequiométricos y prácticamente no se requiere de ciclos de activación, porque después del décimo ciclo se obtienen respuestas reproducibles (Yao, Chen, Wu, & Wang, 2008)

El método Pechini también permite obtener de óxidos estequiométricos, es decir no se favorecen las vacancias de oxígeno (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995), sin embargo el dopante induce cierta cantidad de defectos, por lo tanto se requiere un mayor número de ciclos para estabilizar al DSA3-4 en comparación con el electrodo que no posee dopante (DSA1). A pesar de esto, el número de ciclos requeridos para estabilizar a los DSA1-4 es mucho menor a los 200 y 600 ciclos necesarios para estabilizar a los materiales sintetizados mediante spray pirolisis, reportados por (Chen, Gao, & Chen, 2005), (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997), respectivamente. El hecho de que esta técnica requiera de un mayor número de ciclos de activación se debe principalmente a la formación de una gran cantidad de sitios catalíticos activos o defectos, donde se lleva a cabo la reacción 5.2 (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997):



Se forman los radicales hidroxilo ($\cdot OH$) adsorbidos sobre la superficie del óxido, posteriormente se lleva a cabo una oxidación adicional con un incremento en la estequiometría del oxígeno, tal como se indica en la reacción 5.3:



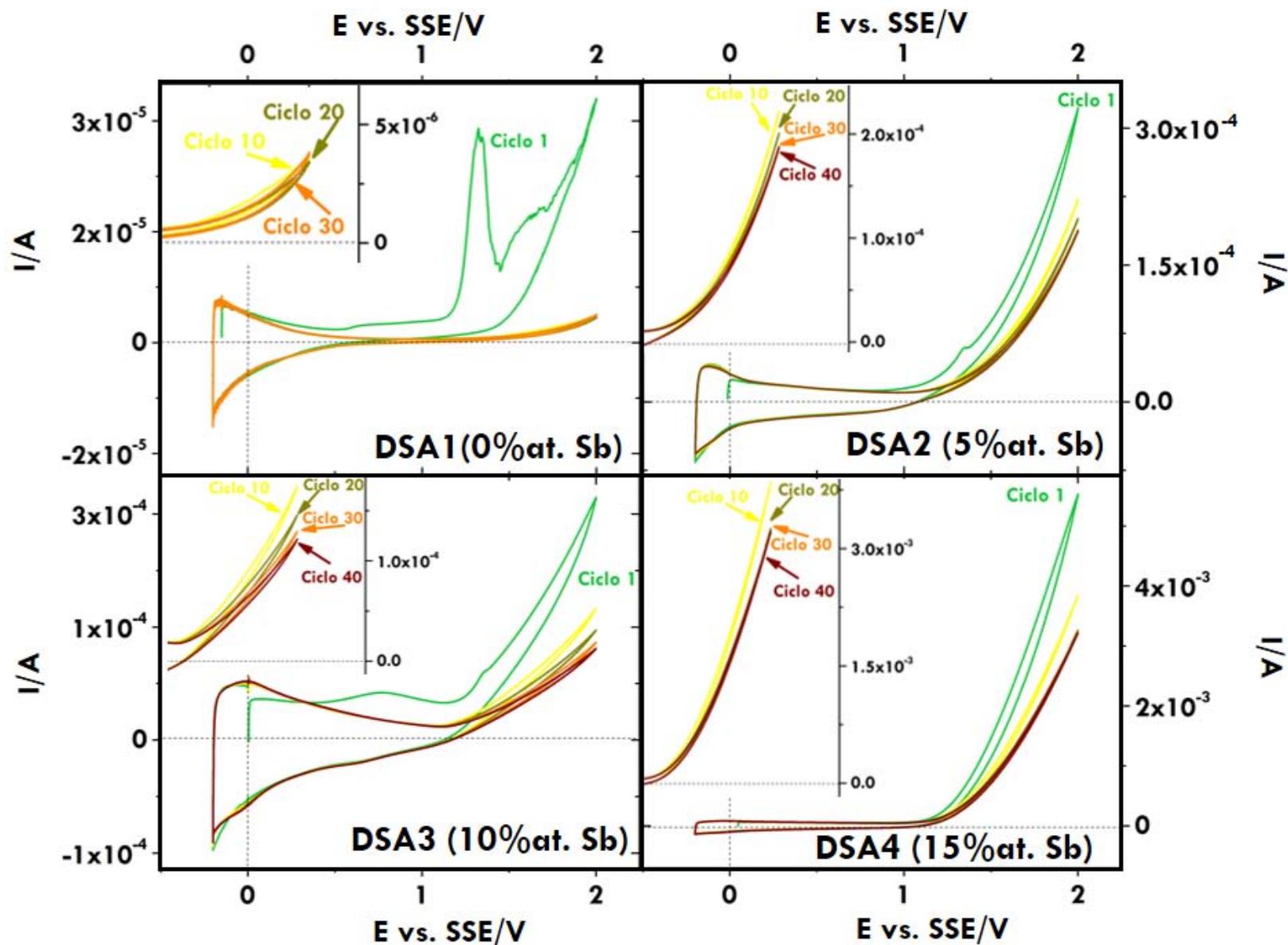
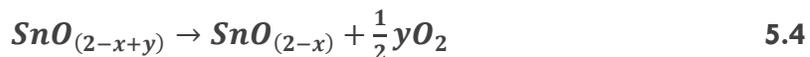


Figura 5.1: Comparación de los diferentes ciclos voltamperométricos requeridos para conseguir respuestas reproducibles sobre los electrodos DSA1-4. Respuestas obtenidas en 0.1M H_2SO_4 a 20mV/s

A partir de la descomposición de la especie $\text{SnO}_{(2-x+y)}$, se desprende el oxígeno con la regeneración de $\text{SnO}_{(2-x)}$, expresado en la reacción 5.4:



Por lo tanto, la función que desempeñan los diferentes ciclos voltamperométricos comprendidos entre la evolución de hidrógeno y de oxígeno consiste en regenerar la superficie del óxido de estaño; sin embargo este proceso no es totalmente reversible, ya que implica la pérdida de algunos defectos catalíticos, es decir el progresivo incremento de los valores de y hacia x . Este mecanismo se resume en la figura 4.2 y ha sido ampliamente utilizado para explicar la reacción de oxidación del agua sobre este tipo de óxidos de metales, incluyendo los DSA1-4.

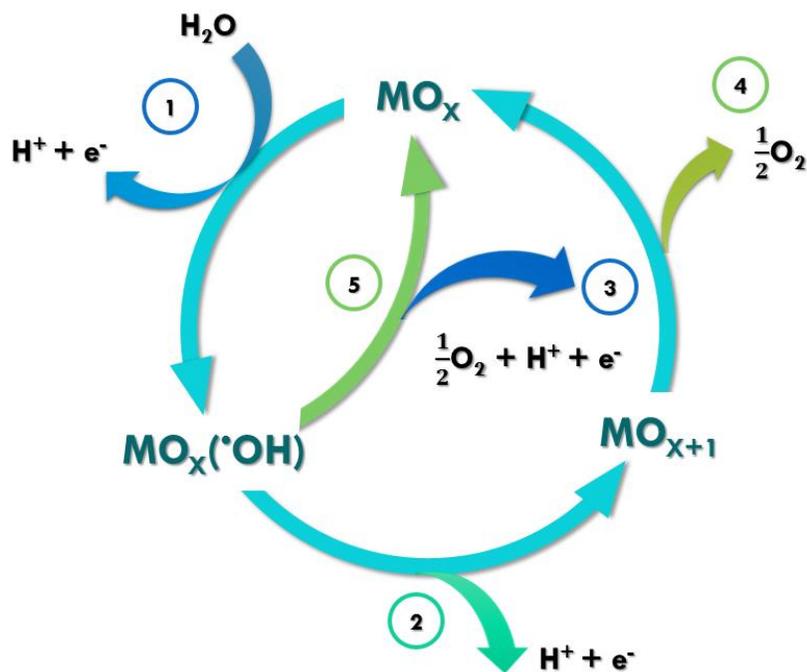


Figura 5.2: Mecanismo de la reacción de oxidación sobre los ánodos de óxidos metálicos: (1) Formación de los radicales OH; (2) Transferencia del oxígeno proveniente del radical OH[•] hacia la red del óxido de estaño (formación de un sitio con un mayor estado de oxidación); (3) Evolución de oxígeno por la oxidación electroquímica de las especies OH[•]; (4) Evolución de oxígeno por la descomposición química del sitio de mayor estado de oxidación. (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997)

Por otro lado, en la figura 5.1 también resulta evidente notar que el primer ciclo voltamperométrico es diferente al resto de barridos de potencial, además presenta la mayor magnitud de corriente en comparación con los ciclos posteriores.

Para llevar a cabo una discusión más detallada de los procesos interfasiales involucrados, en la figura 5.3 se compara el barrido lineal del primer ciclo de los DSA1-4. El máximo de oxidación: que ocurre a un potencial de 1.33 V vs. SSE para los DSA1-3 se indica como II, sin embargo no se presenta su correspondiente pico de reducción en la zona de potencial estudiada, tal como se puede observar en la figura 5.1 donde se muestra el ciclo completo. En consecuencia este máximo

se asocia a un proceso irreversible que desaparece conforme se llevan a cabo los demás barridos de potencial y podría estar asociados a la oxidación de alguna impureza o bien al reordenamiento de la interfase entre el material de electrodo y el electrolito a través de la oxidación de un óxido no estequiométrico de estaño, ya que resulta menos evidente conforme se incrementa la cantidad de dopante en el material de electrodo, hasta que desaparece o se enmascara por la reacción de oxidación del agua que ocurre a un menor potencial (1.1 V vs. SSE), cuando el electrodo contiene la mayor cantidad de dopante, es decir sobre el DSA4 (15%at. Sb).

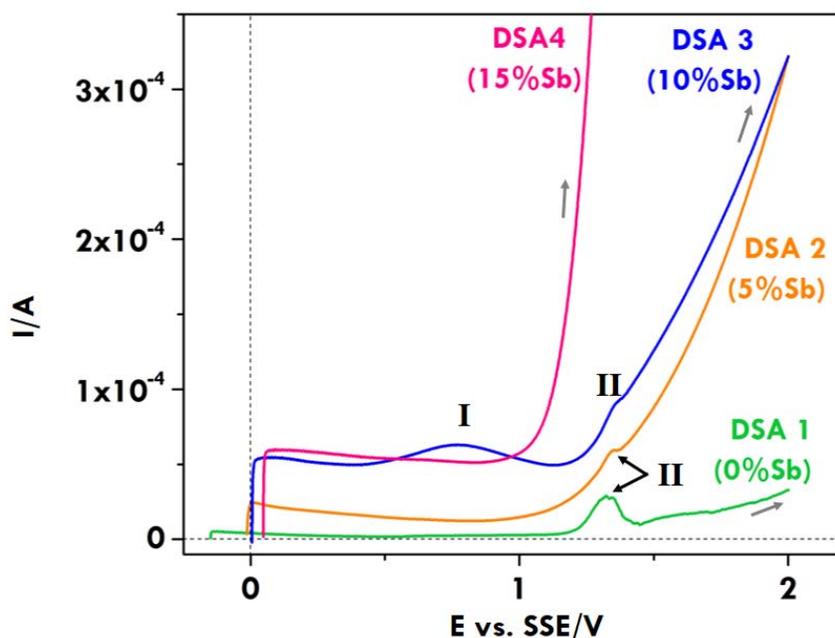


Figura 5.3: Comparación del barrido lineal del primer ciclo de los electrodos DSA1-4. Respuestas obtenidas en 0.1M H_2SO_4 a 20mV/s.

En contraste, el DSA 3 (10%at. Sb) es el único material de electrodo que presenta dos máximos de oxidación: el primero indicado como I (figura 5.3), se lleva a cabo a un potencial de 0.8V vs SSE y podría estar asociado a la oxidación de especies de antimonio $\text{Sb}^{3+} \rightarrow \text{Sb}^{5+}$ que ocurre a un potencial similar (indicada ecuación 4.4); el cual ha sido previamente reportado por Marcel en electrodos que poseen una mayor cantidad de antimonio (Marcel, y otros, 2001).

Para comprobar lo anterior se llevó a cabo un nuevo estudio de difracción de rayos X, en este caso se utilizó un ángulo 2θ y los patrones de difracción se presentan en la figura 5.4. Se observa que los picos de difracción correspondientes al SnO_2 disminuyen su intensidad, mientras que los picos de titanio incrementan debido a que el haz de rayos X penetra a una mayor profundidad de la muestra; además resulta evidente notar que el DSA 3 (10%at. Sb) es el único electrodo que presenta un pequeño pico correspondiente al Sb_2O_4 (indicado en el recuadro rojo), el cual es un óxido mixto que contiene iones de Sb^{3+} y Sb^{5+} , tal como se había mencionado en la sección 4.1. Por lo tanto se puede asegurar que el proceso indicado como I corresponde a la oxidación del Sb^{3+} (ecuación 4.4).

El proceso I está asociado a una oxidación irreversible debido a que no se presenta su correspondiente máximo de reducción (ver figura 5.1) y además desaparece a lo largo de los diferentes ciclos voltamperométricos. Cabe mencionar que los patrones de difracción de rayos X de la figura 5.4 corresponden a muestras recién sintetizada y resultaría interesante realizar un nuevo estudio de XRD después de la activación electroquímica y se esperaría que el pico de difracción del Sb_2O_4 desapareciera por completo, sin embargo por cuestiones de tiempo no fue posible realizar dicho estudio en este trabajo de tesis.

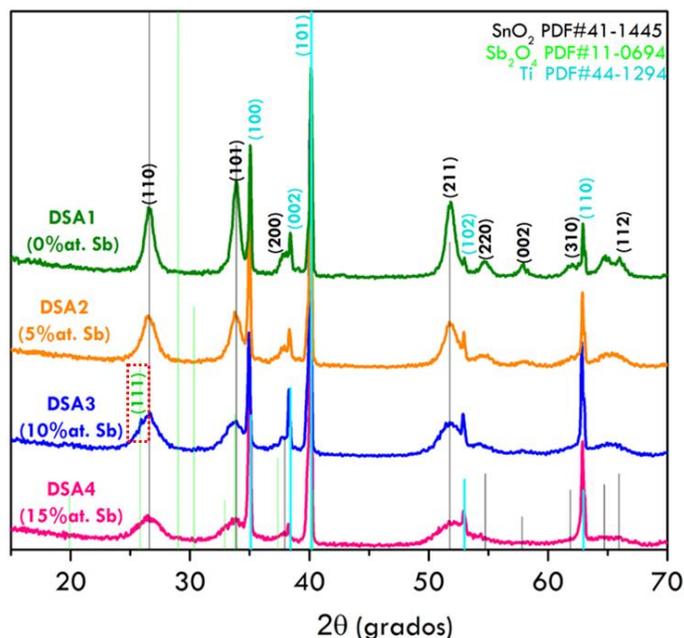


Figura 5.4: Patrón de difracción de Rayos X obtenido sobre los DSA1-4 recién sintetizados, obtenidos utilizando la técnica de 2θ .

Por otro lado, la comparación de las respuestas voltamperométricas reproducibles: ciclo 30 para el DSA1 (0%at. Sb) y 40 para los demás materiales de electrodo, se presenta en la figura 5.5a-b. Resulta evidente identificar dos zonas de potencial; la primera que va desde -0.2 hasta ~ 1.1 V vs. SSE asociada a una acumulación de carga o procesos capacitivos (la ampliación de esta zona corresponde a la figura 5.5b); mientras que la zona II está relacionada con la reacción de oxidación de agua que va desde ~ 1.1 hasta 2 V (figura 5.5a).

En cuanto a la magnitud de la corriente capacitiva (la figura 4.4b), se observa que aumenta su magnitud con la presencia de antimonio en el material de electrodo, sin embargo parecería tener un límite o saturación, ya que no se obtiene una diferencia significativa entre el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb). El incremento en la capacitancia puede estar relacionado con el cambio en la morfología que induce el dopante, ya que se ha reportado que el Sb(III) provoca una disminución en el tamaño del cristal del SnO_2 , incrementa su área superficial y por lo tanto su capacitancia (Marcel, y otros, 2001). Además, este comportamiento del óxido de estaño-óxido de antimonio ya ha sido investigado antes y ha demostrado tener un buen desempeño electroquímico como capacitor cuando se combina con otros óxidos metálicos como MnO_2 (Sharma, Volosin, Schmitt, & Seo, 2013), (Zhang, y otros, 2014), (Zhang & Mo, 2014).

El incremento en el contenido de Sb(III) en los electrodos también aumenta significativamente la magnitud de la corriente faradaica (figura 5.5a), siendo mayor para el DSA4 (15%at. Sb) donde la OER se lleva a cabo a un potencial ~ 1.3 V vs. SSE, similar al reportado en la literatura (Lipp & Pletcher, 1997). En contraste, en el DSA1 (0%at. Sb) la magnitud de la corriente asociada a la OER es tres órdenes de magnitud menor en comparación al DSA4 (15%at. Sb).

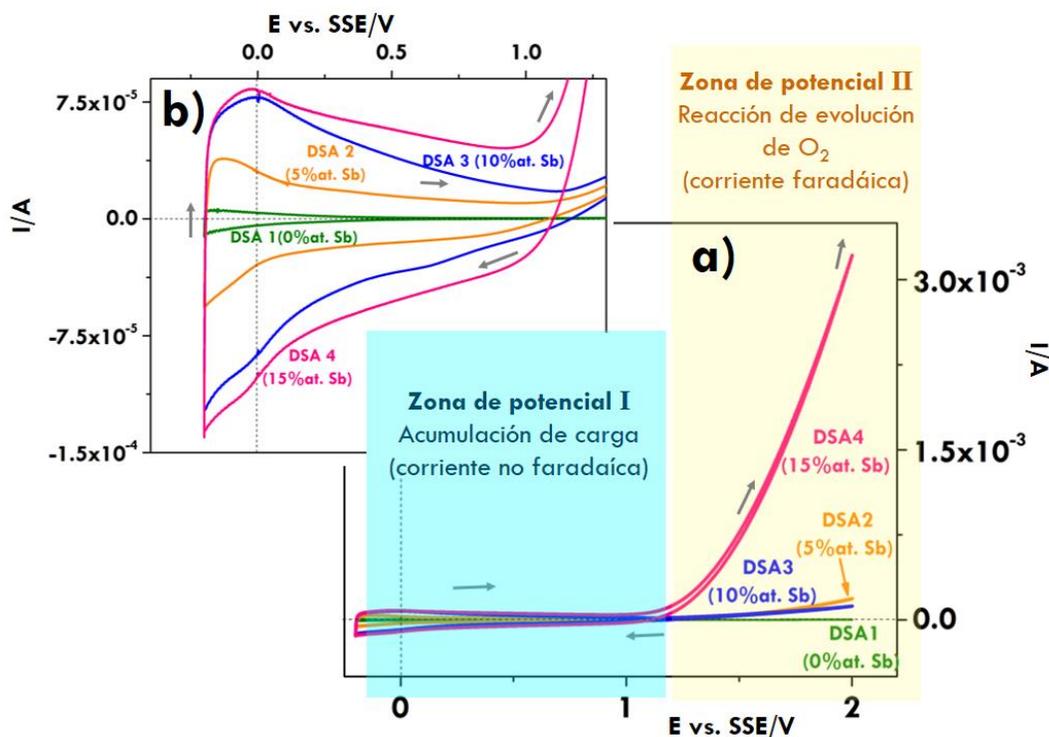


Figura 5.5: Comparación del ciclo 30 para el DSA1 (0%at. Sb) y 40 para los demás materiales de electrodo: (a) todo el intervalo de potencial estudiado (-0.2V hasta 2V), (b) zona de potencial I correspondiente a los procesos capacitivos. Respuestas obtenidas en 0.1M H_2SO_4 a 20mV/s.

El DSA2 y 3 (5 y 10%at. Sb, respectivamente) requieren de un mayor potencial para llevar a cabo la OER (figura 5.5a) y llama la atención que la corriente faradaica del DSA3 sea ligeramente menor que la correspondiente al DSA2, hecho que puede estar atribuido a la formación del Sb_2O_4 , ya que a pesar de que el máximo correspondiente a la oxidación de Sb^{3+} a Sb^{5+} desapareció durante el barrido de potencial, la dispersión del óxido de antimonio es diferente a la que ocurre en los demás materiales de electrodo, manifestando así el efecto de la formación de fases segregadas de antimonio sobre el comportamiento electroquímico de los materiales de electrodo.

Debido a que comportamiento electroquímico del óxido de estaño-óxido de antimonio depende en gran medida del proceso de síntesis, en la figura 5.6 se muestra una comparación de diferentes valores de densidad de corriente asociados a potenciales de OER, se consideró el área geométrica de cada electrodo en cuestión, en este caso 0.196cm^2 . Estos datos fueron obtenidos de respuestas voltamperométricas de óxido de estaño-óxido de antimonio sintetizados mediante diferentes métodos y cada punto de esta figura está ordenado cronológicamente: 1 hace referencia al año de 1996 mientras que 22 corresponde al estudio más actualizado realizado en

el año 2014. Cabe mencionar que únicamente se seleccionaron aquellos óxidos de metales soportados sobre placas de titanio y en la tabla 5.2 (al final de esta sección), se proporciona información detallada del proceso de síntesis, así como de las condiciones experimentales: velocidad de barrido y electrolito empleados en cada estudio voltamperométrico y la referencia bibliográfica consultada.

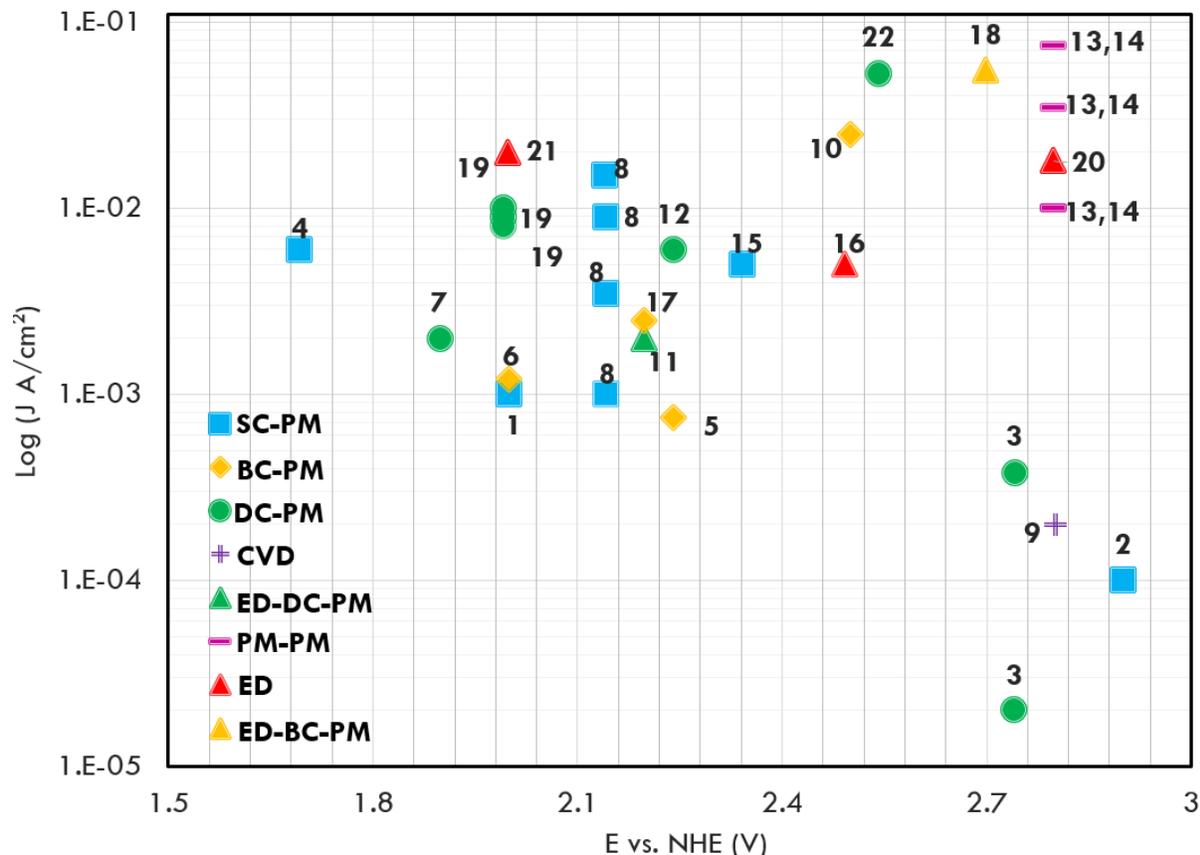


Figura 5.6: Comparación de diferentes densidades de corriente asociadas a potenciales de oxidación del agua que presentan los óxidos de estaño-óxido de antimonio sintetizados por diferentes técnicas. Valores obtenidos a partir de voltamperometrías cíclicas. La información detallada está contenida en la tabla 5.2.

A pesar de que no es posible realizar una comparación rigurosa sobre la magnitud de la densidad de corriente asociada a un potencial determinado, debido a que no todas las voltamperometrías utilizan el mismo electrolítico, pH o la misma velocidad de barrido; la figura 5.6 proporciona una idea clara sobre la evolución de estos materiales a lo largo del tiempo y resulta evidente notar que la incorporación de un electrodeposición de Sn(II) y Sb(III) al BC-PM convencional incrementa significativamente la densidad de corriente faradámica, así como el tiempo de vida útil se estos materiales. También se confirma el hecho de que factores tales como la composición, el método de síntesis, así como la temperatura del tratamiento térmico juegan un papel determinante en la magnitud de la corriente faradámica y por lo tanto en sus propiedades electrocatalíticas.

Se seleccionaron los trabajos más representativos de la figura 5.6 y en la tabla 5.1 se muestra la densidad de corriente obtenida a un potencial de 2V vs NHE, el cual está asociado la reacción de

oxidación del agua (Lipp & Pletcher, 1997). Se observa que la densidad de corriente del DSA4 (2×10^{-3}) es del mismo orden de magnitud que el material que también contiene el 15%at. Sb sintetizado mediante SC-PM y DC-PM, indicado como 8 y 19 respectivamente (figura 4.5); así mismo se indica en color rojo la composición del material de electrodo que posee las mejores propiedades electrocatalíticas en cada reporte.

Tabla 5.1: Comparación de densidades de corriente correspondientes a 2V vs. NHE, las cuales fueron obtenidas a partir de voltamperometrías cíclicas en diferentes sistemas electrolíticos.

No.	Método de síntesis	% atómico (Sn:Sb)	J (A/cm ²)	Electrolito	v (mV/s)	Referencia
1	SC-PM	(97:3)	1.0×10^{-3}	0.5 M H ₂ SO ₄	20	(Correa-Lozano, Comminellis, & De Battisti, 1997)
8	Misma metodología (Lipp & Pletcher, 1997) (Kötz, Stucki, & Carcer, 1991)	(100:0)	0 Sb = 5.0×10^{-4}	0.2 M Na ₂ SO ₄	100	(Kong, Shi, Zhu, & Ni, 2007)
		(95:5)	5 Sb = 3.0×10^{-4}			
		(90:10)	10 Sb = 2.5×10^{-3}			
		(85:15)	15 Sb = 6×10^{-3}			
13	PM-PM	(93:7)	400°C; 3.5×10^{-3}	0.34 M NaCl	100	(Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011) (Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciriaco, 2014)
500°C; 7.5×10^{-3}						
14			600°C; 17.5×10^{-2}			
19	DC-PM P: SnCl ₄ : SbCl ₃ S: 90°C por 5 min TT: 500°C por 5 min; CF: 500°C por 1h	(100:0)	X = %Sb	1 M H ₂ SO ₄	50	(Goncalves, Santos, Franco, & Da Silva, 2014)
		(98.5:1.5)	11X = 1.0×10^{-2}			
		(97:3)	15X = 9.0×10^{-3}			
		(94:6)	25X = 8.0×10^{-3}			
(88:12)						
20	ED	...	1.8×10^{-3}	0.1 M Na ₂ SO ₄	10	(Zhang, Xua, He, & Zhang, 2014)
23	Síntesis por método Pechini	(100:0)	0 Sb = 1.4×10^{-5}	0.1 M H ₂ SO ₄	20	Este trabajo 2015
		(95:5)	5 Sb = 1.3×10^{-4}			
		(90:10)	10 Sb = 1.7×10^{-4}			
		(85:15)	15 Sb = 2×10^{-3}			

El electrodo que presenta la mayor densidad de corriente (17.5×10^{-2} A/cm², indicado de color azul) también fue sintetizado mediante el método Pechini pero únicamente contiene el 7%at. Sb, sin embargo esta *J* no sólo corresponde a la OER sino que también incluye la evolución de cloro activo, debido utilizó un medio de NaCl como electrolito soporte. También llama la atención que recibió un tratamiento térmico de 600°C, hecho que podría generar un óxido superficial de titanio el cual disminuye el tiempo de vida útil del electrodo (Montilla, 2003).

La activación electroquímica de los electrodos permitió limpiar de cualquier impureza a la superficie de los DSA1-4, estabilizar al óxido de estaño-óxido de antimonio, así como conocer su comportamiento electroquímico y compararlo con los reportes de la literatura. Si bien estos materiales no superan la densidad de corriente reportada utilizando la misma síntesis, el DSA 4 (15%at. Sb) presentó el mejor comportamiento y su densidad de corriente es del mismo orden de magnitud. Sin embargo es necesario estudiar con mayor detalle sus propiedades electrocatalíticas para la reacción de oxidación del agua, por esta razón se presenta a continuación la determinación de las pendientes de Tafel para la reacción de oxidación del agua.

Densidades de corriente asociadas a potenciales de oxidación de agua del óxido de estaño-óxido de antimonio

Tabla 5.2: Comparación de densidades de corriente asociadas a potenciales de oxidación del agua que presentan los ánodos de óxido de estaño-óxido de antimonio, información obtenida a partir de voltamperometrías cíclicas en diferentes sistemas electrolíticos.

#	Método de síntesis	(Sn:Sb) %at.	E (V)	J (A/cm ²)	Electrolito	v (mV/s)	Ref.
1	SC-PM P: 10g SnCl ₄ •5H ₂ O, 0.2g SbCl ₃ en 100ml EtOH y HCl	(97:3)	2.0 V vs NHE	1.0x10 ⁻³	0.5 M H ₂ SO ₄	20	(Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997)
2	SC-PM P: 10g SnCl ₄ •5H ₂ O, 1g SbCl ₃ en 100ml EtOH y HCl TT: 400°C por 10 min (5repeticiones); CF: 600°C por 1 h.	(86:13)	2.9 V vs. RHE	1.2x10 ⁻⁴	0.5 M H ₂ SO ₄	50	(Vicent, Morallón, Quijada, Vázquez, & Aldaz, 1998)
3	DC-PM (3mm/min)-PM P: Relación molar SnCl ₂ :SbCl ₃ en 50ml de EtOH. Las sales fueron previamente dispersadas en 100ml EtOH. S: 6 h a temperatura ambiente TT: 100°C por 2 h (2 repeticiones); CF: 600°C	(9:1)	2.5 vs. SSE	X= %Sb 0X=2.0x10 ⁻⁵ 10X=3.8 x10 ⁻⁴	1 M H ₂ SO ₄	20	(Grimm, Bessarabov, Maier, Storck, & Sanderson, 1998)
4	SC-PM Misma metodología que (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997)	----	1.45 V vs. SSE	6.0x10 ⁻³	1 M Na ₂ SO ₄	---	(Zanta, Michaud, Comninellis, Andrade, & Boodts, 2003)
5	BC-PM P: 10% SnCl ₄ •5H ₂ O y 1% SbCl ₃ TT: 400°C por 10 min; CF: 600°C por 1 h.	(9:1)	2.0 V vs SCE	7.5x10 ⁻⁴	0.5 M H ₂ SO ₄	50	(Montilla, Morallón, Battisti, & Vázquez, 2004)
6	BC-PM P: 10% SnCl ₄ •5H ₂ O y 1% SbCl ₃ TT: 400°C por 10 min (20 repeticiones); CF: 600°C por 1 h.	(9:1)	2.0 V vs. NHE	1.2x10 ⁻³	0.5 M H ₂ SO ₄	100	(Montilla, Morallón, & Vázquez, 2005)
7	ED: SnCl ₄ •5H ₂ O y Sb ₂ O ₃ TT: 400°C por dos horas DC-PM P: 30 g SnCl ₄ •5H ₂ O, 0.8 g Sb ₂ O ₃ , 37% HCl, 50ml butanol TT: 550°C por 2 h (5 repeticiones)	(96:4)	1.7 V vs Ag/AgCl	2.0x10 ⁻³	0.25 M Na ₂ SO ₄ pH=6	100	(Li, Cui, Feng, Xie, & Gu, 2005)
8	SC-PM; Misma metodología que (Lipp & Pletcher, 1997), (Kötz, Stucki, & Carcer, 1991) P: SnCl ₄ •5H ₂ O and SbCl ₃ en 2-propanol al 8% HCl S: 95°C por 15 min en un secador de infrarrojo lejano TT: 500°C por 15 min (15repeticiones); CF: 500°C x1 h	----	1.9 V vs. SCE	X= %Sb 15X=1.5 x10 ⁻² 10X=9.0x10 ⁻³ 5X=3.5 x10 ⁻³ 0X=1.0 x10 ⁻³	0.2 M Na ₂ SO ₄	100	(Kong, Shi, Zhu, & Ni, 2007)

Tabla 1: Continuación...

#	Método de síntesis	(Sn:Sb) % at.	E (V)	J (A/cm ²)	Electrolito	v (mV/s)	Ref.
9	CVD: Depósito por vapor químico	(1:0)	2.8 V vs NHE	2.0x10 ⁻⁴	0.5 M H ₂ SO ₄	1	(Yao, Chen, Wu, & Wang, 2008)
10	BC-PM P: Relación molar SbCl ₃ : SnCl ₄ •5H ₂ O = 1.5:98.5 S: 80°C por 5 min TT: 550°C por 5min (20 repeticiones); CF: 550°C por 1 h	(98.5:1.5)	2.5 V vs. NHE	2.5 x10 ⁻²	0.5 M H ₂ SO ₄	---	(Chen, Gao, & Chen, 2005)
11	Misma síntesis que la utilizada en X. Y. Li, 2005 ED seguido de DC-PM	----	2.0 V vs Ag/AgC I	2.0x10 ⁻³	0.1 M Na ₂ SO ₄	---	(Cui, Li, & Chen, 2009)
12	DC-PM P: Relación molar Sn:Sb=20:1 en mezcla de EtOH y HCl S: 100°C por 10 min TT:500°C por 10min (10 repeticiones); CF: 500°C por 1h	(95:5)	2.0 V vs SSE	6.0x10 ⁻³	0.1 M H ₂ SO ₄	100	(Cui, y otros, 2009)
13	PM-PM P: Relación molar Sn:Sb	(93:7)	2.6 V vs Ag/AgC I	400°C;1.0x10 ⁻² 500°C;3.5x10 ⁻² 600°C;7.5x10 ⁻²	0.34 M NaCl	100	(Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciríaco, 2014); (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011)
14	TT: 150°C por 5 min; CF: 400, 500 o 600°C por 2h						
15	SC-PM P: Relación molar Sn:Sb=20:1 en EtOH y HCl S: 105°C por 10 min TT: 550°C por 10min (20 repeticiones); CF: 550°C por 1h	(95:5)	2.1 V vs SSE	5.0x10 ⁻³	0.5 M H ₂ SO ₄	50	(Chen, y otros, 2010)
16	ED: Sn y Sb; TT: 550°C por 6 h	-----	2.25V vs SSE	5.0x10 ⁻³	0.5 M H ₂ SO ₄	50	(Chen, y otros, 2010)
17	BC-PM P: 10% SnCl ₄ •6H ₂ O y 1% SbCl ₃ TT: 450°C por 15min (10 repeticiones); CF: 450°C por 1h	(90:10)	2.0 V vs Ag/AgC I	2.5x10 ⁻³	20 g/L Na ₂ SO ₄	20	(Xu, Zhang, Yan, & Chu, 2011)
18	ED: Sn y Sb, posteriormente se recubre mediante BC-PM P: 0.5 M SnCl ₄ , 0.02 M SbCl ₃ S: 373 K por 15 min ; TT: 773K por 20 min (20 repeticiones)	(96:4)	2.5 V vs Ag/AgCl	5.5 x10 ⁻²	0.5 M H ₂ SO ₄	50	(Shao, Li, Xu, & Yan, 2014)
19	DC-PM P: SnCl ₄ : SbCl ₃ (100:0, 98.5:1.5, 97:3, 94:6 y 88:12) S: 90°C por 5 min TT: 500°C por 5 min (20 repeticiones); CF: 500°C por 1h	(100:0) (98.5:1.5) (97:3) (94:6) (88:12)	1.75 V vs SCE	X= %Sb 11X=1.0 x10 ⁻² 15X=9.0x10 ⁻³ 25X=8.0 x10 ⁻³	1 M H ₂ SO ₄	50	(Goncalves, Santos, Franco, & Da Silva, 2014)

Tabla 1: Continuación...

#	Método de síntesis	(Sn:Sb) % at.	E (V)	J (A/cm ²)	Electrolito	v (mV/s)	Ref.
20	ED Sn y Sb	----	2.6 V vs Ag/AgCl	1.8 x10 ⁻²	0.1 M Na ₂ SO ₄	10	(Zhang, Xua, He, & Zhang, 2014)
21	ED: Sn y Sb TT: 500°C por 2h	----	1.8 V vs Ag/AgCl	2.0 x10 ⁻²	1M KOH	0.5	(Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciriaco, 2014)
22	DC(4 repeticiones)-PM P: SnCl ₂ , SbCl ₃ .Previo reflujo en EtOH hirviendo por 2h S: 100°C por 10 min TT: 350°C por 15 min (15 repeticiones); CF: 600°C por 2h	82:18	2.3 V vs. SCE	5.3 x10 ⁻²	0.25 M Na ₂ SO ₄	10	(Duan Y. , Wen, Chen, Duan, & Zhou, 2014)
23	Síntesis por método Pechini P: Relación molar Sn:Sb (variable) S: 150°C por 10 min TT: 550°C por 10 min(10 repeticiones)CF: 550°C por 1 h	100:0 95:5 90:10 85:15	2.0 V vs SSE	X= %Sb 15X=1.5 x10 ⁻² 10X=9.0x10 ⁻³ 5X=3.5 x10 ⁻³ 0X=1.0 x10 ⁻³	0.1 M H ₂ SO ₄	20	Este trabajo 2015

Nomenclatura utilizada en la tabla 5.2:

SC-PM: Spray Coating Pyrolysis Method

DC-PM: Dip Coating Pyrolysis Method

BC-PM: Brush Coating Pyrolysis Method

ED: Electrodeposición

P: Composición de la mezcla que contiene las sales metálicas de estaño y antimonio

S: Secado, esta etapa permite evaporar lentamente los solventes a una menor temperatura que la correspondiente al tratamiento térmico

TT: Tratamiento térmico, en esta etapa se busca formar los óxidos de estaño y/o antimonio

CF: Calcinación final, la cual busca mineralizar completamente cualquier residuo proveniente del precursor, además de garantizar la completa formación del SnO₂

5.1.2 Evaluación de la pendiente de Tafel en OER

Los DSA1-4 serán utilizados como ánodos en la degradación de contaminantes donde la reacción de oxidación del agua está estrechamente relacionada, entonces se requiere conocer su actividad catalítica para determinar la cantidad de antimonio que favorece dicha reacción, ya que desde un punto de vista fundamental, la actividad catalítica de un material se puede determinar mediante la pendiente de Tafel, la cual provee información sobre el mecanismo de reacción específico para cada material de electrodo y/o, de manera indirecta indica la adsorción de algunos intermediarios (Trasatti, 1980).

Se llevó a cabo un estudio de voltamperometría lineal en $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a una velocidad de barrido de 1mV/s , iniciando desde el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) hacia la zona de oxidación y los resultados obtenidos se muestran en la figura 5.7a. El DSA4 (15%at. Sb) posee la mayor densidad de corriente, sin embargo no es posible observar con claridad la respuesta de los demás materiales de electrodo, por esta razón en la figura 5.7b se presenta un acercamiento. Nuevamente, el DSA2 (5%at. Sb) presenta una densidad de corriente ligeramente superior que el DSA3 (10%at. Sb) a pesar de que éste último contiene una mayor cantidad de dopante, hecho que se atribuye a la formación del Sb_2O_4 que afecta el desempeño electroquímico del DSA3, tal como ya se había mencionado anteriormente. Finalmente el DSA1 (0%at. Sb) presenta la menor j .

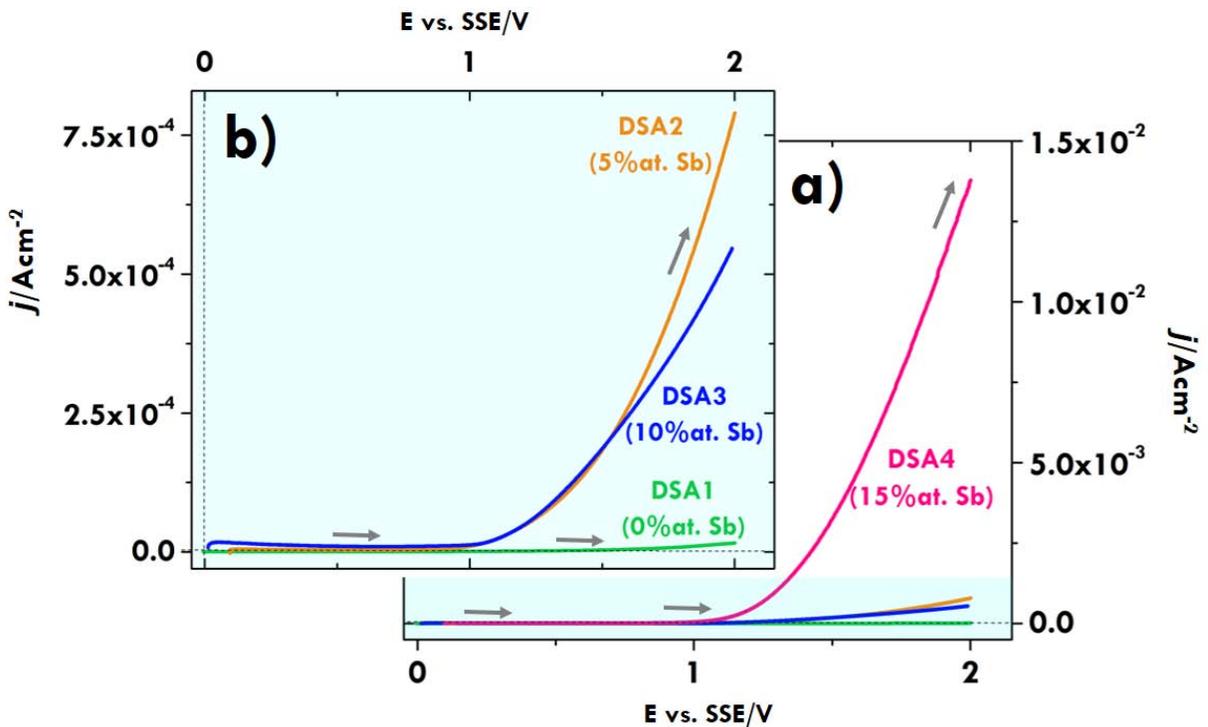


Figura 5.7: (a) Comparación de las respuestas de voltamperometría de barrido lineal obtenidas sobre los DSA1-4 en $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 1mV/s . (b) Acercamiento de la zona marcada en color azul.

Si bien en este trabajo de tesis se determinó la pendiente de Tafel utilizando la aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para alto campo de la rama anódica (ecuación 2.19), no se cumplieron las condiciones al equilibrio que establecen que la concentración de la especie oxidada y reducida deben de ser iguales tanto en la superficie del electrodo, así como en el seno de la solución (ecuaciones 2.17 y 2.18); por lo tanto dichos valores sólo proporcionarán una idea acerca del comportamiento de los DSA1-4 en la reacción de oxidación de agua. Para llevar a cabo un correcto análisis de las pendientes de Tafel que involucran al par redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, se requiere realizar nuevamente este estudio cumpliendo con estas condiciones de equilibrio previamente mencionadas.

En la figura 5.8 se presenta la curva de η vs. $\log j$ obtenida a partir de las respuestas voltamperométricas de la figura 5.7. Se observan claramente dos zonas: **I** se asocia a un proceso de activación que se requiere para iniciar OER; se ha reportado que en esta zona presenta una pendiente de Tafel mucho mayor que la asociada a la OER para el BDD ya que los grupos funcionales superficiales actúan como una barrera para la reacción de evolución de oxígeno (Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2008). Para los DSA1-4, este fenómeno puede ser atribuido a la energía requerida para polarizar al semiconductor elaborado a base de óxido de estaño.

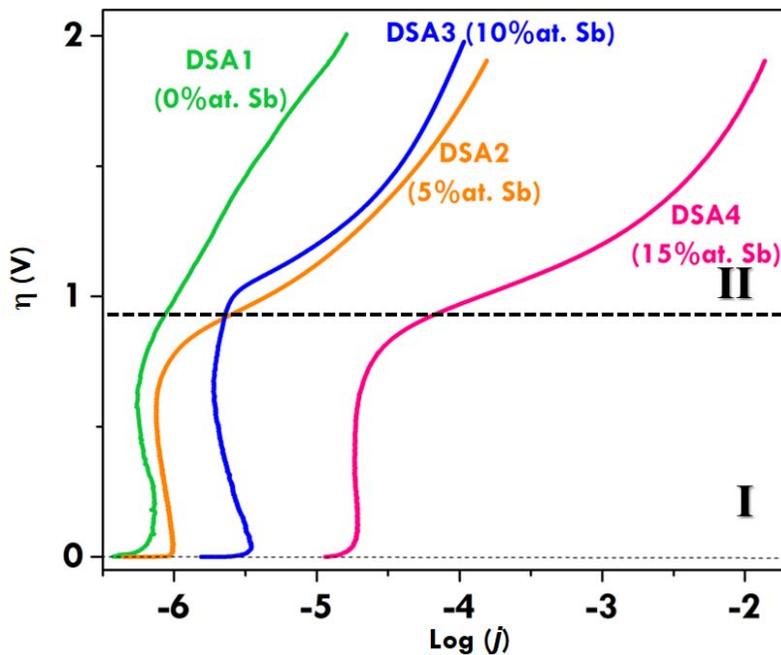


Figura 5.8: Comparación de las respuestas voltamperométricas en coordenadas η vs. $\text{Log}(j)$ correspondientes a los DSA1-4, obtenidas a partir de la figura 4.6.

La pendiente de Tafel se determinó para la zona de sobrepotencial **II** de la figura 5.8, los valores se presentan en la tabla 5.3. En general se observa que la incorporación de Sb(III) disminuye la pendiente, indicando entonces que la reacción de oxidación de agua se favorece; sin embargo estos valores distan de 120mV/década que corresponde a un control

cinético donde la etapa determinante es la transferencia de un solo electrón mediante de la oxidación superficial de un sitio activo, de acuerdo con el mecanismo propuesto por (Trasatti, 1980), que se expresa en la ecuación 5.6. Cabe mencionar que esta ecuación corresponde al primer paso del mecanismo de oxidación de agua sobre óxido de estaño-óxido de antimonio propuesto por (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997).

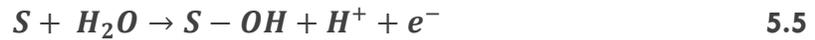


Tabla 5.3: Comparación de las pendientes de Tafel de los DSA1-4 obtenidas en 0.1M H₂SO₄ a 1mV/s, con y sin considerar la caída óhmica.

Electrodo	$\frac{2.3 RT}{\beta n F} \left(\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right)$	R* (Ωcm ²)	Incluyendo R* $\frac{2.3 RT}{\beta n F} \left(\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right)$
DSA1 (0%at. Sb)	850	6938	693
DSA2 (5%at. Sb)	351	650	308
DSA3 (10%at. Sb)	397	1033	253
DSA4 (15%at. Sb)	247	36	220

La zona de sobrepotencial **II** de la figura 5.8 presenta una desviación de la linealidad que está asociada a la polarización por concentración y a la resistencia que se genera entre el electrodo de trabajo y el de referencia, tal como lo establece la ecuación de Stern-Geary. En este caso específico, se estudia la reacción de oxidación del par H₂O/O₂ en un sistema acuoso, por lo tanto no se considera la polarización por concentración debido al exceso de moléculas de agua.

Sin embargo la resistencia que se genera entre el electrodo de trabajo y el de referencia cobra relevancia a consecuencia de las burbujas formadas durante la polarización anódica, por esta razón se utilizó el método de Shub-Reznik para determinar resistencia sin compensar del sistema (**R***) que engloba: la resistencia del electrolito que aumenta a medida que se generan burbujas, la resistencia del material de electrodo (en este caso un semiconductor), así como la resistencia de los cables y así corregir las curvas de voltamperometría lineal de la figura 5.7.

La determinación gráfica de **R*** (ecuación 2.23) se realizó mediante la relación $\left(\frac{d\eta}{dj} \text{ vs. } \frac{1}{j} \right)$ mostrada figura 5.9, a partir de los datos experimentales de las curvas de voltamperometría lineal de la figura 5.7 para los electrodos DSA1-4. La magnitud de **R*** se indica en esta figura, así como en la tabla 5.3 y en general se observa que disminuye su magnitud con la incorporación de dopante al material de electrodo. Sugiriendo así un aumento en la conductividad, que está relacionado con la incorporación de Sb⁵⁺ que aporta un par de electrones libres a la red cristalina del SnO₂, tal como se había mostrado en el estudio de DRX. A pesar de que el DSA3 (10%at. Sb) también presenta una disminución del tamaño de cristal por la incorporación de Sb⁵⁺, la formación una fase segregada de óxido de antimonio (Sb₂O₄) perjudica su conductividad, ya que es el único

material de electrodo que queda fuera de esta tendencia dado que posee la mayor R^* en comparación con los demás materiales de electrodo que contienen dopante. En el caso del DSA4 (15%at. Sb), se obtiene un valor cercano a $27 \Omega\text{cm}^2$ reportado para macroelectrodos de DDB, semiconductor tipo p (Kapałka, Fóti, & Comninellis, 2008).

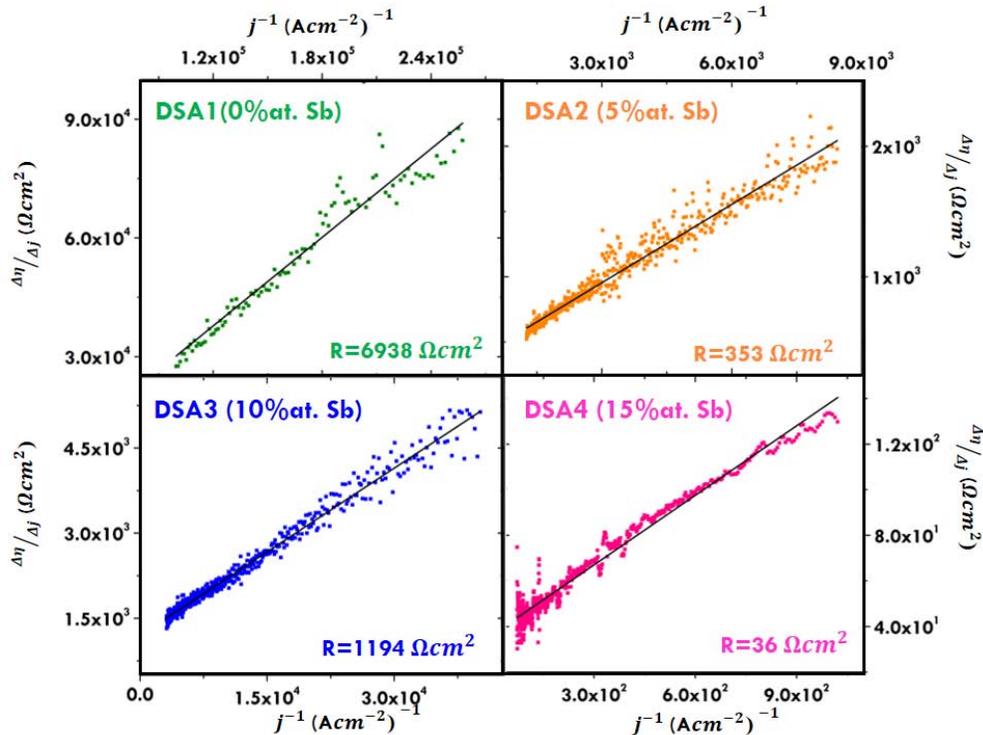


Figura 5.9: Determinación gráfica de la caída óhmica sin compensar ($\frac{\Delta\eta}{\Delta j}$ vs. $\frac{1}{j}$) considerando las curvas de voltamperometría lineal de la figura 4.6 para los electrodos DSA1-4.

Desafortunadamente, en este trabajo de tesis no fue posible medir la conductividad de los DSA1-4, sin embargo la determinación de R^* permite tener una idea clara sobre el aumento de la conductividad que induce el dopante sobre el óxido de estaño.

La determinación de R^* y la ecuación 2.24 permiten corregir las respuestas de voltamperometría, en la figura 5.10 se presentan las curvas antes (línea punteada) y después (línea sólida) de llevar a cabo la corrección de caída óhmica. Se observa que la densidad de corriente asociada a la OER se desplaza hacia potenciales menores y su crecimiento es más pronunciado. Esta corrección resulta mucho más evidente sobre los materiales que poseen la mayor cantidad de antimonio: DSA3 y DSA4.

La representación en coordenadas η vs. $\log(j)$ de las curvas de voltamperometría lineal corregidas por caída óhmica, se presentan en la figura 5.11. Se observa que R^* modifica el valor de la pendiente de Tafel en la zona de alto sobrepotencial de la OER, disminuyendo su magnitud (tabla 4.2), además permite que ésta sea constante a lo largo de un número mayor de décadas; este comportamiento es más evidente en el DSA1, a pesar de ser el material de electrodo que presenta la mayor pendiente.

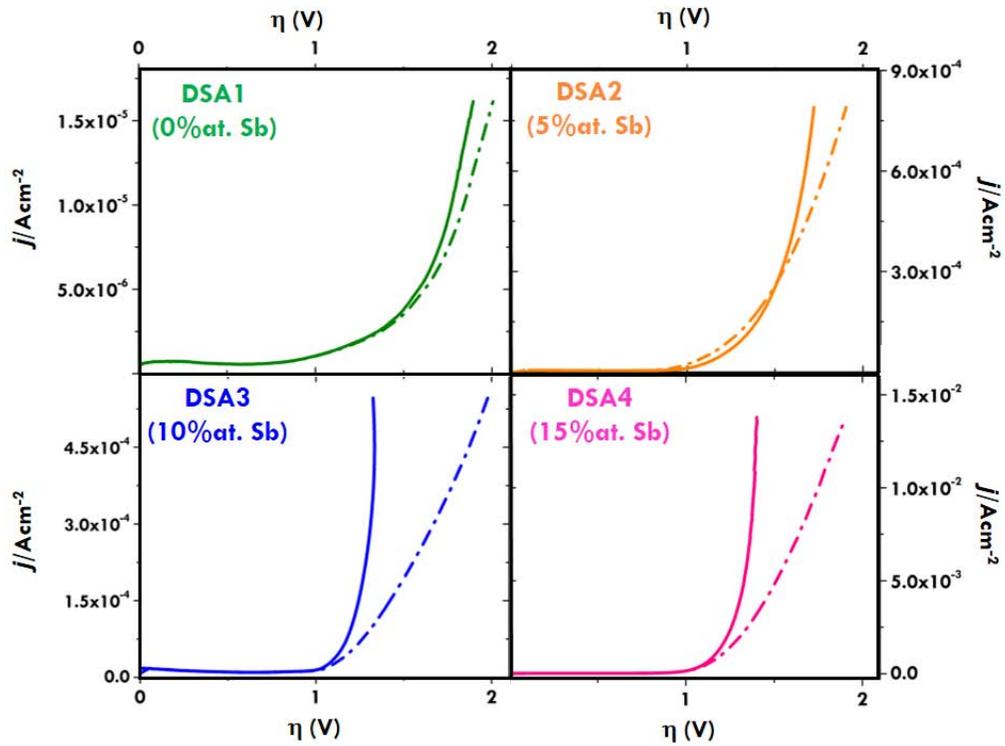


Figura 5.10: Curvas de voltamperometría lineal antes y después de llevar a cabo la corrección por caída óhmica

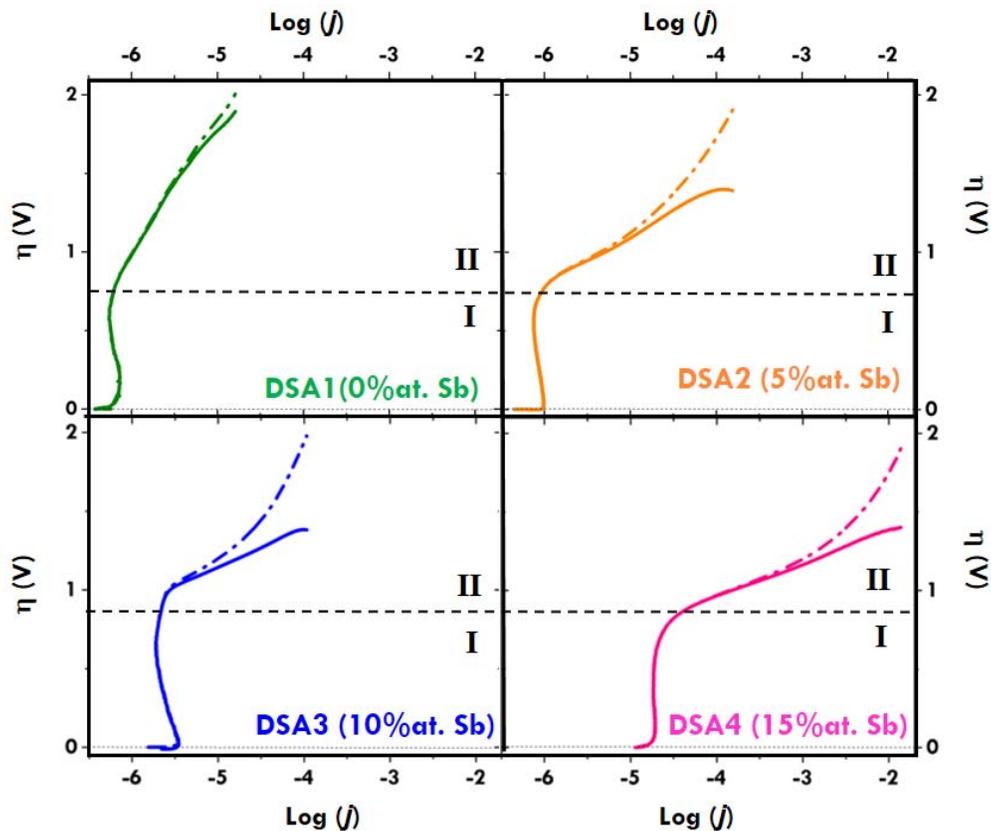


Figura 5.11: Modificación de las respuestas voltamperométricas coordinadas η vs. $\text{Log}(j)$ cuando se considera resistencia específica sin compensar por unidad de área (R^*)

Las pendientes de Tafel corregidas por la caída óhmica (tabla 4.2) continúan siendo superiores a los 120mV/década, entonces los electrodos sintetizados por el método Pechini no presentan como etapa determinante el paso de un electrón en la OER ya que existen otro(s) proceso(s) acoplado(s), quizá relacionados con la caída de potencial que se presenta en la zona del espacio carga del electrolito/semiconductor, ya que el óxido de estaño es un semiconductor tipo n.

En la tabla 5.4 se presentan algunas de pendientes de Tafel reportadas en la literatura utilizando óxido de estaño-óxido de antimonio, también se indica el porcentaje atómico de antimonio, así como el método de síntesis. A pesar de que todos estos materiales de electrodo fueron soportados sobre titanio y están compuestos principalmente de óxido de estaño-óxido de antimonio cada uno posee un comportamiento propio ya que se reportan pendientes de Tafel que corresponden al paso de un solo electrón en la reacción de oxidación de agua (indicados como 1 y 2), hasta valores similares a los determinados para el DSA4 (15%at. Sb), representado como 3 en la tabla 5.4.

Tabla 5.4: Pendientes de Tafel reportadas utilizando óxido de estaño-óxido de antimonio

No.	Contenido de Sb (%at. Sb)	Método de síntesis	$\frac{2.3 RT}{\beta n F} \left(\frac{mV}{d\acute{e}cada} \right)$	Referencia
1	3%	SC-PM	120	(Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997)
2	10%	BC-PM	110	(Montilla, Morallón, Battisti, & Vázquez, 2004)
3	0.5-20%	SC-PM	290±50	(Kötz, Stucki, & Carcer, 1991)

SC-PM: Spray Coating Pyrolysis Method; **DC-PM:** Dip Coating Pyrolysis Method

Si bien existen algunas variaciones dentro del método de síntesis, todos los materiales de electrodo contenidos en la tabla 5.4 fueron sintetizados mediante la técnica de spray pirolisis, la cual favorece la formación de vacancias de oxígeno que actúan como sitios catalíticos para llevar a cabo la reacción de oxidación del agua, quizá sea esta la razón por la que este tipo de materiales presenta una pendiente de Tafel cercana a los 120mV/década. En contraste el método Pechini favorece la formación de óxidos estequiométricos con una menor cantidad de vacancias de oxígeno y por lo tanto una menor cantidad de sitios catalíticos en consecuencia se obtienen pendientes de Tafel superiores, sin embargo no existen reportes en la literatura de óxidos de estaño-antimonio obtenidos mediante precursores poliméricos.

La tabla 5.4 pone en evidencia la importancia de llevar a cabo un estudio sistemático de una familia de óxidos de estaño con diferente cantidad de dopante que permita seleccionar al material que posee las mejores propiedades electrocatalíticas, ya que en la literatura existe una gran discrepancia sobre este parámetro de síntesis, el cual determina su desempeño electroquímico.

5.2 Sistema electrolítico $10^{-2} \text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KNO_3

La incorporación de iones de antimonio al material de electrodo no sólo incrementa su conductividad sino también se esperaría que mejore las propiedades catalíticas y dado que los DSA1-4 serán utilizados en reacciones de oxidación; resulta útil determinar su capacidad catalítica empleando una molécula de respuesta conocida como es el ion ferrocianuro $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, que presenta una rápida transferencia de carga de esfera externa (Torres, Gil, Galicia, & González, 1996).

En la figura 5.12 se muestra una comparación de las respuestas voltamperométricas de los DSA1-4 en $10^{-2} \text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KNO_3 a una velocidad de 50 mV/s . En el DSA1 (0%at. Sb) no se definen las respuestas típicas de la reacción de oxidación/reducción de la especie electroactiva indicadas en esta figura; sin embargo en el electrodo DSA2 (5%at. Sb) ya se identifican dicho procesos, mientras que están totalmente definidos para el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb), además son muy similares entre ellos, sugiriendo entonces que las propiedades de transferencia de carga de estos dos materiales son semejantes a pesar de que uno de ellos posee una mayor cantidad de antimonio; pero se requiere de un estudio más detallado para poder afirmarlo. Esta figura demuestra que la presencia o incorporación de antimonio en el material de electrodo mejora significativamente la respuesta redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

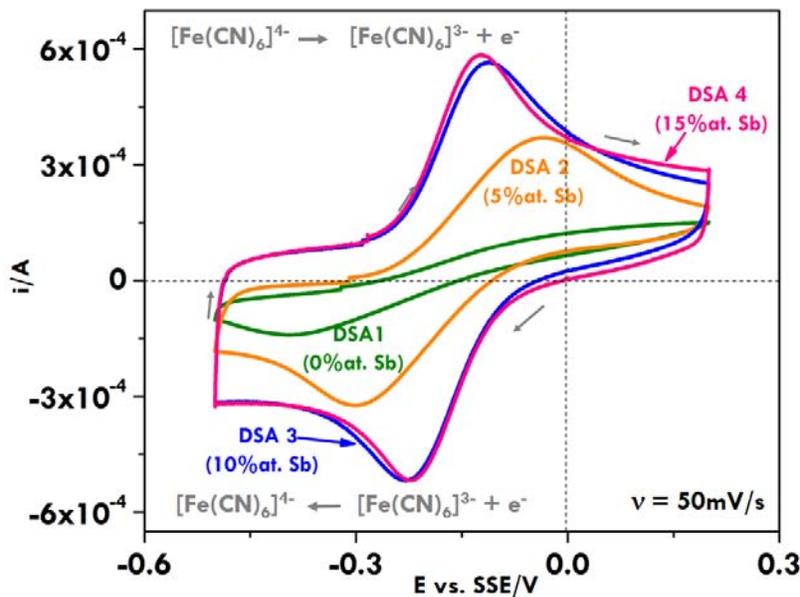


Figura 5.12: Comparación de la respuesta voltamperométrica obtenida sobre los electrodos DSA1-4, en el sistema $10^{-2} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1 M KNO_3 a 50 mV/s .

El estudio completo de voltamperometría cíclica comprende diferentes velocidades de barrido: 10, 50, 100, 150 y 200 mV/s , los resultados se presentan en la figura 5.13;

además se muestra la típica respuesta redox de la especie electroactiva sobre un conductor metálico como es el platino y no se muestra la correspondiente al DSA1 (0%at. Sb) debido a que no es posible identificar los máximos asociados a la reacción de oxidación-reducción del ion ferrocianuro. En general, se observa que la velocidad de barrido presenta cierta influencia en el potencial de pico (E_p), ya que al aumentar la velocidad de barrido, el potencial de pico anódico (E_{pa}) se desplaza hacia valores positivos, mientras que su correspondiente pico catódico (E_{pc}) se desplaza hacia valores negativos, incrementándose así el $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$. Estos valores fueron calculados para las diferentes velocidades de barrido estudiadas y se presentan en la figura 5.14.

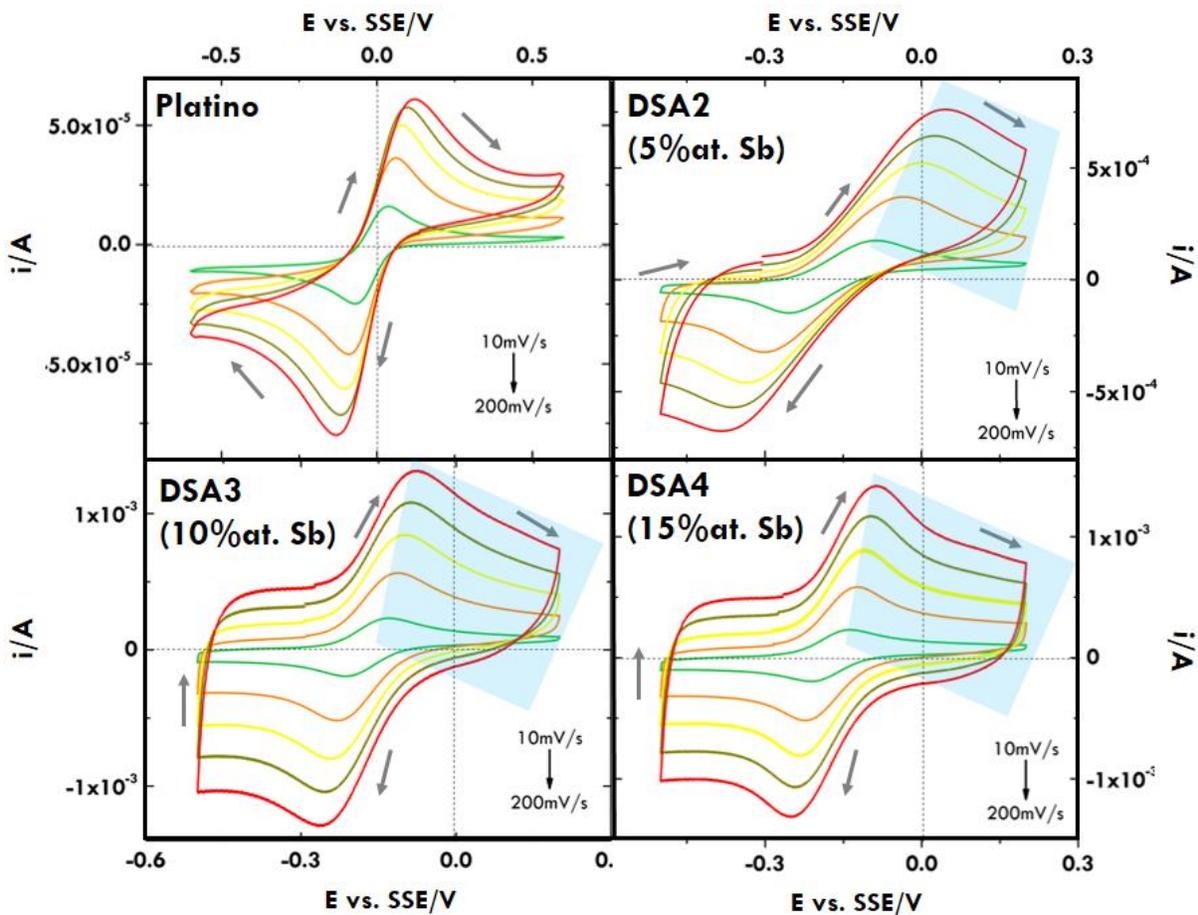


Figura 5.13: Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (10, 50, 100, 150 y 200 mV/s), obtenidas utilizando un electrodo de platino y los electrodos DSA2-4. Respuestas obtenidas en 10^{-2} $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, 1M KNO_3 .

Es ampliamente conocido que los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ poseen una transferencia de carga reversible, por lo tanto un valor de $\Delta E_p \sim 0.06$ V independiente de la velocidad de barrido sobre superficies metálicas como platino (figura 5.14, línea azul claro). Únicamente los materiales de electrodo que contienen la mayor cantidad de antimonio (DSA3 y 4)

presentan un valor de ΔE_p cercano a 0.06 V cuando se utiliza una velocidad de barrido de 10mV/s y a medida que se incrementa v , aumenta el valor del ΔE_p . Indicando así que la reversibilidad de la reacción óxido/reducción del ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se compromete, es decir disminuye la capacidad de los materiales para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga al incrementarse la velocidad de barrido, ya que se incrementa el gradiente difusional y por ende la cantidad de especie electroactiva que va a reaccionar sobre la superficie del electrodo.

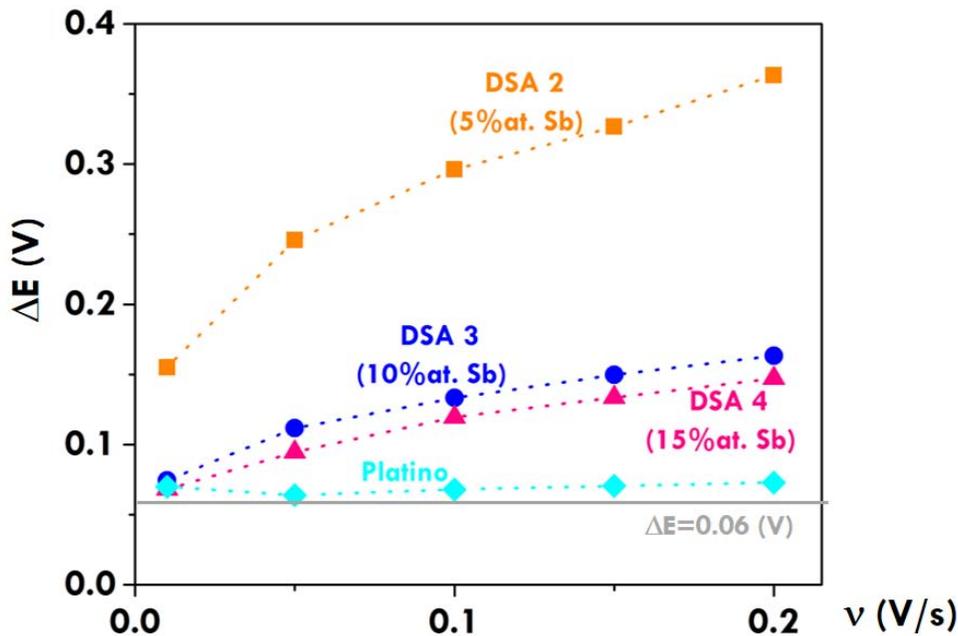


Figura 5.14: ΔE_p en función de la velocidad de barrido, valores obtenidos a partir de la figura 5.13.

El par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ presenta una respuesta electroquímica modelo; por esta razón ha sido ampliamente utilizado en la caracterización electroquímica de óxidos de estaño-óxido de antimonio sintetizados a través de diferentes técnicas. La tabla 5.5 contiene los potenciales de pico anódico y catódico (E_{pa} y E_{pc} , respectivamente) reportados en la literatura, así mismo se indica la velocidad de barrido utilizada en cada caso.

Resulta evidente notar que únicamente dos materiales de electrodo presentan un $\Delta E_p \sim 0.06$ V independiente de la velocidad barrido; logrando la reversibilidad de la reacción redox (Lipp & Pletcher, 1997), (Duan T., Wen, Chen, Zhou, & Duan, 2014). A pesar de que (Chai, y otros, 2011) y (Cui, y otros, 2009) obtuvieron valores de ΔE_p superiores al 0.06 V, lograron oxidar moléculas orgánicas tales como nitrofenol, así como incrementar significativamente el tiempo de vida útil de este material anódico, respectivamente. Entonces cabe la posibilidad de que los DSA1-4 puedan degradar satisfactoriamente al colorante azul reactivo 19 contenido en u efluente textil real.

Tabla 5.5: Potenciales de pico anódico y catódico del [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ reportados en la literatura.

Síntesis	(Sn:Sb) %at.	E _{pA} (mV)	E _{pC} (mV)	ΔE (mV)	v (mV/s)	Electrolito	Referencia
SC-PM 400°C 500°C 600°C	(97:3)	NHE	NHE			10 mM [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ ,	(Correa-Lozano, Comminellis, & De Battisti, 1997)
		556	470	~85		0.1 M H ₂ SO ₄ ,	
		600	470	~130	20	0.5 M Na ₂ SO ₄	
		650	380	~270			
SC-PM	(98.5:1.5)	SCE 270	SCE 210	60	25 100 400	5mM [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ , 1M KCl	(Lipp & Pletcher, 1997)
DC-PM	(95:5)	380	70	310	50	5 mM [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ , 0.1 M Na ₂ SO ₄	(Cui, y otros, 2009)
SC-PM	(87:13)	Ag/AgCl 275	Ag/AgCl 190	85	20	0.01 M [Fe(CN) ₆] ³⁻ , 0.1 M KCl	(Río, Fernández, Molina, Bonastre, & Cases, 2010)
SC-PM	(95:5)	380	10	370	--	5 mM [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ /[Fe(CN) ₆] ³⁻ ,	(Chai, y otros, 2011)
IIOHSG	(94:6)	Alambre	Alambre		5	5mM K ₃ Fe(CN) ₆	(Sharma, Volosin, Schmitt, & Seo, 2013)
		de Pt 35	de Pt -0.35	70	hasta 300	0.5M KCl	
DC-PM	(90:10)	230	110	120	20	5mM K ₃ Fe(CN) ₆ /K ₄ Fe(CN) ₆ , 0.1 M KCl	(Duan T. , Wen, Chen, Zhou, & Duan, 2014)

SC-PM: Spray Coating Pyrolysis Method; **DC-PM:** Dip Coating Pyrolysis Method; **IIOHSG:** Interpenetrating Inorganic–Organic Hybrid Sol–Gel

Hasta ahora se ha demostrado que la velocidad de barrido no sólo induce desplazamientos en el E_p, sino también provoca un incremento en la corriente total registrada, que se define por la ecuación 5.10:

$$I_T = +I_F + I_{nonF} \quad 5.6$$

Donde I_F corresponde a la corriente faradaica o de transferencia de carga y I_{nonF} está asociada a procesos capacitivos o de acumulación de carga. En la figura 5.13 se muestra la respuesta típica del ion [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ sobre platino, donde la corriente faradaica predomina, mientras que los procesos capacitivos cobran especial relevancia sobre los electrodos que poseen la mayor cantidad de antimonio, DSA3 y DSA4, indicando que este tipo de materiales no solo transfieren la carga sino también tienden a la acumularla.

Un estudio de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido permite determinar la capacitancia de un cierto material de electrodo (C_s) a través de la ecuación 5.11, que relaciona la densidad de corriente capacitiva (Δj = j_c - j_a) con respecto a la velocidad de barrido (v).

$$\Delta j = C_s \left(\frac{dE}{dt} \right) = C_s v \quad 5.7$$

Si se considera un potencial constante de -0.35V vs. SSE y se determina la magnitud de las corrientes capacitivas se construye la figura 5.15. La capacitancia del DSA 3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb) resulta ser de 15 312 y 10 898 μF/cm² respectivamente; estos valores un orden de magnitud superior a 1600 μF/cm², reportado para la interfase SnO₂-Sb₂O₅/H₂O en este mismo electrolito (Lipp & Pletcher, 1997). Quizá este comportamiento está relacionado con el contenido de óxido de estaño-óxido de antimonio, ya que Lipp utilizó un precursor con una menor concentración de sales de estaño y depositó únicamente 8 capas, hecho que repercute directamente en el espesor de recubrimiento catalítico, que a pesar de que en este trabajo no se determinó dicho parámetro, sin lugar a duda es superior.

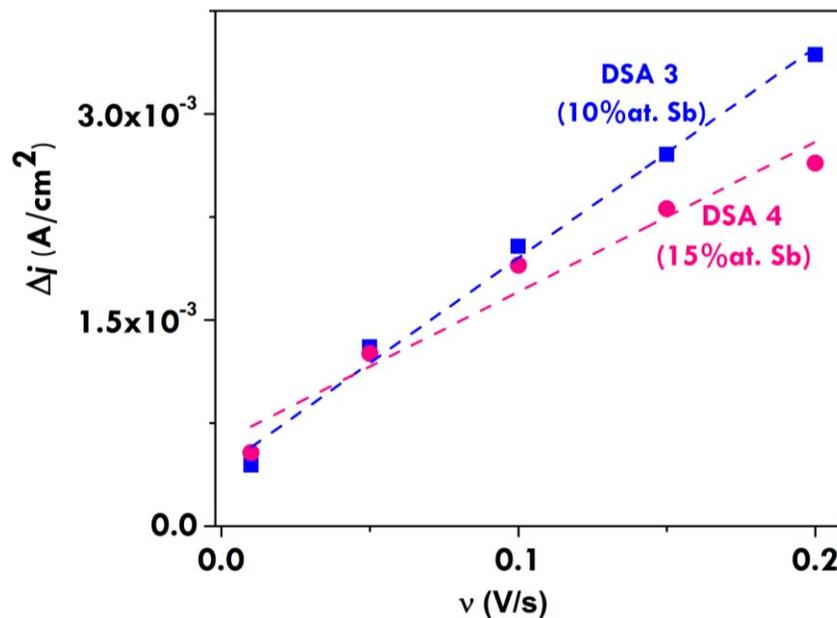


Figura 5.15: Densidad de corriente capacitiva (j_c) en función de la velocidad de barrido (v), para un potencial de -0.35V vs. SSE. Valores obtenidos a partir de la figura 5.13.

Por otro lado, la corriente faradaica que se registra en la figura 5.13 está asociada a la reacción de oxidación y reducción de los iones $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta reacción es reversible, por lo tanto las corrientes de pico anódico y catódico (I_{p_a} , I_{p_c} , respectivamente), permiten evaluar la eficiencia de reacción mediante la ecuación 5.12 (Greef, Peat, Peter, Pletcher, & Robinson, 1993):

$$I_{p_a} = I_{p_c} \quad 5.8$$

Dado que la corriente faradaica es proporcional a la concentración de las especies electroactivas que participan en la reacción de transferencia de carga, entonces el cociente de las corrientes de pico catódico y anódico (I_{p_c}/I_{p_a}) proporcionan información acerca de

la eficiencia reacción, relacionando la cantidad de Fe(II) que se oxida a Fe(III), con respecto a la cantidad de producto recién generado Fe(III) que nuevamente se reduce a Fe(II). En la figura 5.16 se presenta la relación I_{pc}/I_{pa} en función de la velocidad de barrido para los DSA1-4; en general se observa que el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb) presentan un comportamiento muy similar y además presentan la eficiencia de reacción más elevada en comparación con el DSA2 (5%at. Sb).

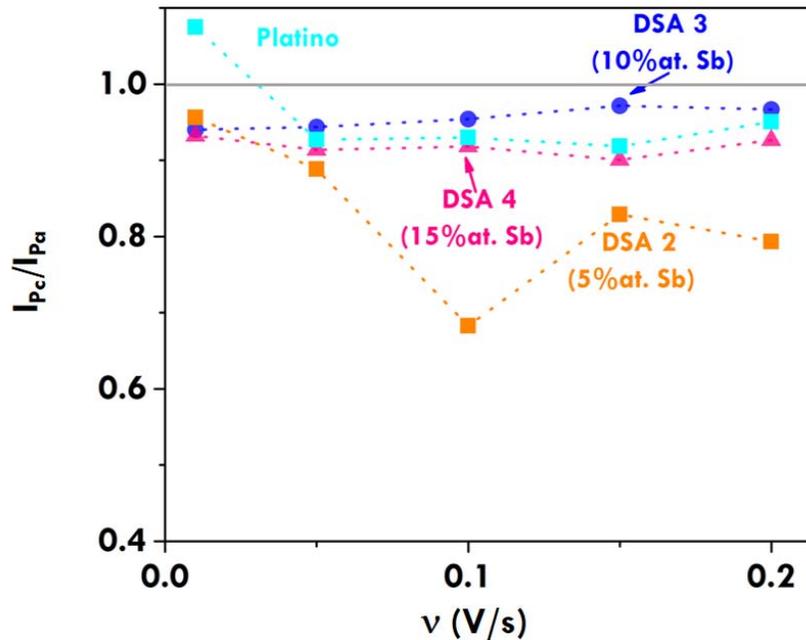


Figura 5.16: Relaciones de I_{pc}/I_{pa} vs. v de los DSA1-4. Respuestas obtenidas a partir de la figura 5.13.

Los resultados obtenidos a partir del cociente de las corrientes de pico catódico y anódico (I_{pc}/I_{pa}) son congruentes con los ΔE_p , ya que ambos parámetros voltamperométricos indican que la incorporación de iones de antimonio al óxido de estaño favorece la reversibilidad y mejora la eficiencia de la reacción del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

El estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido permitió observar que la incorporación de Sn(III) mejora significativamente la respuesta redox del ion ferrocianuro como consecuencia de un aumento en la conductividad del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$. Sin embargo dichas respuestas están influenciadas por la caída óhmica y cabe la posibilidad de que al considerar esta variable en futuros experimentos, la respuesta redox del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sobre electrodos con baja contenido de dopante mejoren sus propiedades electrocatalíticas, ya que no estarían limitados por la resistencia.

Determinación del área electroactiva de los DSA1-4.

Dentro de la caracterización electroquímica empleando al par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, es práctica común evaluar el coeficiente de difusión (D_R) y/o el área electroactiva (A_E), utilizando la ecuación de Randles–Sevcik (ecuación 2.25) o bien Cottrell (ecuación 2.27). Los valores obtenidos para los DSA2-4 se presentan en la tabla 5.2, así como el cociente $\frac{A_E}{A_G}$ que indica qué tanto se incrementa el área electroactiva con respecto al área geométrica y los detalles del cálculo se indican al final de esta sección.

a) Determinación del coeficiente de difusión y área electroactiva según Randles–Sevcik

Si el área geométrica se asume constante ($A_G = 0.196 \text{ cm}^2$), D_R varía dependiendo de la cantidad de antimonio presente en el óxido metálico: el DSA4 (15%at. Sb) presenta un valor un orden de magnitud mayor al reportado en la literatura ($6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), mientras que el DSA2 (5%Sb) posee el menor D_R . Este comportamiento difiere a los resultados obtenidos por (Correa-Lozano, Cominellis, & De Battisti, 1997) y (Lipp & Pletcher, 1997), que determinaron valores de D_R similares a los reportados sobre electrodos metálicos de oro y platino, en consecuencia concluyeron que su $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ tiene un comportamiento similar al de un sustrato metálico.

Por otro lado, si D_R permanece constante e igual a $6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, es posible determinar A_E , dichos valores se indican en la tabla 5.6. El DSA4 (15%at. Sb) presenta la mayor área, mientras que el DSA2 (5%at. Sb) posee un valor incluso menor al $A_G=0.196 \text{ cm}^2$, hecho sumamente extraño si se considera su morfología, así como los valores de R^* que proporcionan información sobre la conductividad de estos recubrimientos. Un factor que probablemente enmascara la corriente faradaica, es la gran contribución de la corriente capacitiva en la voltamperometría cíclica, entonces surge la necesidad de evaluar D_R y A_E utilizando una técnica electroquímica potencioestática, como es la cronoamperometría donde los efectos capacitivos no contribuyen significativamente.

b) Determinación del coeficiente de difusión y área electroactiva según Cottrell

Utilizando la ecuación 2.27 se determinó un nuevo D_R y A_E , los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.6. En este caso, el coeficiente de difusión ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ prácticamente no varía en función de la composición del electrodo, sin embargo es un orden de magnitud superior al reportado en la literatura (Torres, Gil, Galicia, & González, 1996), (Konopka & McDuffie, 1970). Este comportamiento podría estar asociado a una

subestimación del área del electrodo, ya que esta ecuación contempla al área microscópica del electrodo que no necesariamente tiene que ser igual al área geométrica, de hecho esta condición sólo se cumple para electrodos planos de baja rugosidad (Bard & Faulkner, 1980).

Tabla 5.6: Coeficiente de difusión del ion [Fe(CN)₆]⁴⁻ (D_R) y área electroactiva (A_E) determinados utilizando la ecuación de Randles–Sevcik y Cottrell. D_R : 6.5×10^{-6} cm²/s*. Área geométrica del electrodo: 0.196 cm²

Material de electrodo	D_R [Fe(CN) ₆] ⁴⁻ (cm ² /s)	Área electroactiva (cm ²)	$\frac{A_E}{A_G}$
Considerando la ecuación de Randles–Sevcik			
DSA2 (5%at. Sb)	2.32×10^{-6}	0.18	0.92
DSA3 (10%at. Sb)	8.79×10^{-6}	0.23	1.17
DSA4 (15%at. Sb)	1.14×10^{-5}	0.26	1.33
Considerando la ecuación de Cottrell			
DSA2 (5%at. Sb)	1.27×10^{-5}	0.27	1.38
DSA3 (10%at. Sb)	1.27×10^{-5}	0.27	1.38
DSA4 (15%at. Sb)	1.73×10^{-5}	0.32	1.63
Considerando un ajuste no lineal de la ecuación de Cottrell parametrizada			
DSA2 (5%at. Sb)	3.37×10^{-6}	0.21	1.07
DSA3 (10%at. Sb)	3.55×10^{-6}	0.32	1.63
DSA4 (15%at. Sb)	2.81×10^{-6}	0.36	1.84

*Valor reportado en (Konopka & McDuffie, 1970).

Por otro lado, si se utiliza el valor reportado de D_R para determinar una nueva área electroactiva, entonces se obtiene que el DSA1 y DSA2 poseen los mismos valores, mientras que el DSA4 presenta un valor 1.6 veces superior al A_G .

Gráficamente sólo es posible determinar D_R o bien A_E , por esta razón se utilizó un ajuste no lineal (método SIMPLEX) que permite calcular ambos parámetros de manera simultánea, en la tabla 5.6 se presentan los valores obtenidos. En cuanto al coeficiente de difusión, se observa que es ligeramente menor que el reportado en la literatura pero del mismo orden de magnitud, congruente con el hecho de que este parámetro debe tener el mismo valor independientemente del material de electrodo. El área electroactiva se incrementa a medida que aumenta el contenido de Sb(III) y en todos los casos es mayor que el área geométrica.

Resulta evidente notar que los valores de coeficiente de difusión, así como de área electroactiva determinados utilizando la ecuación de Cottrell son superiores a los obtenidos utilizando la ecuación de Randles–Sevcik, hecho que pone en evidencia la gran contribución capacitiva de la técnica de voltamperometría cíclica.

c) Información complementaria para el cálculo de D_R y A_E

Si la corriente de pico aumenta con la velocidad de barrido, tal como se muestra en la figura 5.13, es resultado de un proceso difusional descrito por la ecuación de Randles-Servcik (ecuación 2.25), en la figura 5.17 se muestra la relación entre I_{Pa} vs. $v^{1/2}$ y dado que los electrodos DSA1-4 serán utilizados para llevar a cabo reacciones de oxidación, únicamente se consideró la rama anódica.

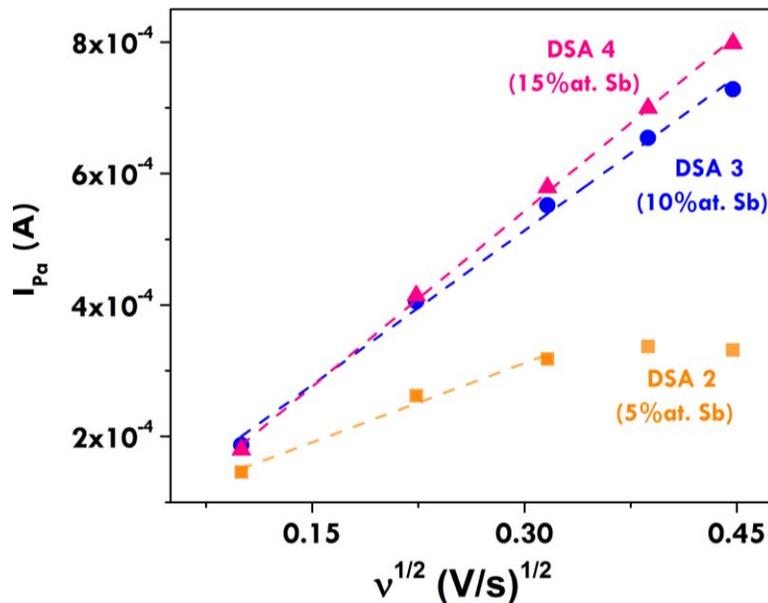


Figura 5.17: Corriente de pico anódica (i_{pc}) vs. raíz cuadrada de velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Valores obtenidos a partir de la figura 5.13

En el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb) se obtiene una relación lineal de I_P vs. $v^{1/2}$, hecho que indica que la reacción electroquímica está controlada únicamente por el transporte de masa, es decir por la difusión de la especie electroactiva desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Sin embargo, el DSA2 (5%Sb) presenta este comportamiento únicamente para bajas velocidades de barrido: 10, 50 y 100mV/s; mientras que a altas velocidades de barrido (150 y 200 mV/s) no presenta más un control difusional sino de tipo cinético.

La pendiente de la gráfica 5.17 se describe por la ecuación 2.26, para el DSA2 (5%at. Sb) únicamente se consideraron las velocidades de barrido que siguen una tendencia lineal para determinar D_R y A_E mediante la ecuación de Randles-Servcik.

Por otro lado, utilizando la técnica de cronoamperometría se realizaron pulsos de potencial constante considerando la zona limitada por la difusión, señalada con un recuadro azul en

la figura 5.13. A manera de ejemplo, la figura 2a muestra los transitorios de corriente obtenidos para el DSA4; mientras que La figura 2b presenta la relación que guarda la corriente i en función del $1/\sqrt{t}$ se observa que para tiempos mayores a 30 s se obtiene una relación lineal, donde pendiente está representada por la ecuación 2.28.

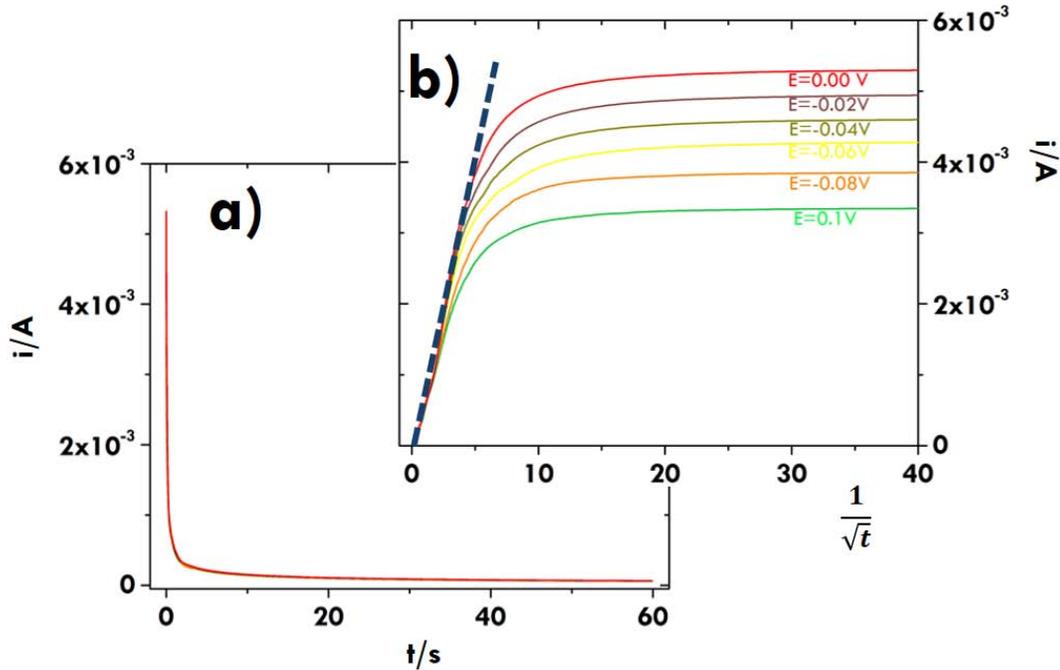


Figura 5.18: (a) Transitorios de corriente obtenidos para el DSA4 (15%at. Sb), (b) relación que guarda la corriente i en función de $1/\sqrt{t}$.

La ecuación de Cottrell se consideró para realizar el ajuste no lineal a través el algoritmo SIMPLEX y utilizando el software STATISTICA. Se realizó una parametrización donde se define a la corriente como (ecuación 5.9):

$$i = P_1 + P_2 + P_3 \quad 5.9$$

$$P_1 = \frac{nFC_0}{\sqrt{\pi}} = 0.5449 \quad 5.10$$

$$P_2 = A_G \cong 0.19\text{cm}^2 \quad 5.11$$

$$P_3 = D_R \cong 0.004395 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad 5.12$$

P_1 , P_2 , y P_3 se tomaron como valores de inicio, las interacciones fueron de 1500 a 2000, hasta que la ecuación parametrizada converge en la pérdida mínima de los residuos entre

la corriente transitoria experimental y la corriente obtenida con el ajuste (ecuación 5.9), la cual representa la ecuación de Cottrell (ecuación 2.27)

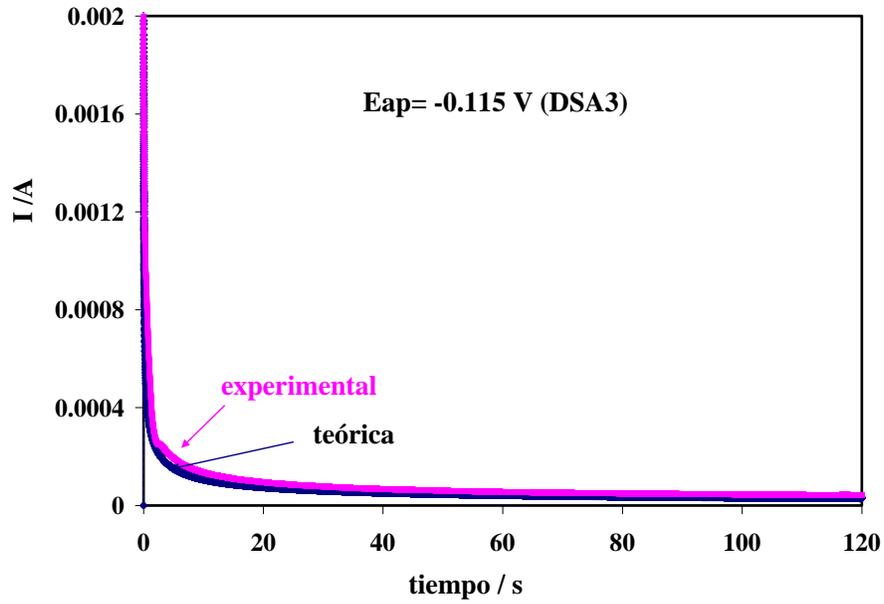


Figura 5.19: Comparación de los transitorios de corriente teóricos obtenidos con el ajuste no lineal mediante el algoritmo SIMPLEX de la ecuación 5.9 y un transitorio experimental.

5.3 Sistema electrolítico: 5 ppm de RNO, 0.01 M Fosfatos, pH=7

Los ánodos de óxido de estaño-óxido de antimonio favorecen oxidación completa de compuestos orgánicos recalcitrantes mediante la generación de radicales hidroxilo ([•]OH), los cuales se forman como un paso previo evolución de oxígeno, tal como se mostró la sección 2.2. Es importante mencionar que este mecanismo de reacción se ha reportado para una determinada composición de electrodos sintetizados mediante la técnica de spray pirolisis (Chen, Gao, & Chen, 2005), (Correa-Lozano, Comninellis, & De Battisti, 1997), (Zhang, Xua, He, & Zhang, 2014), (Cui, y otros, 2009), (Comninellis, 1994).

Por otro lado, ánodos a base de óxido de estaño-óxido de antimonio sintetizados mediante el método Pechini han logrado oxidar compuestos orgánicos (Santos, Afonso, & Dutra, 2009), (Santos, Gabriel, Afonso, & Dutra, 2011), (Santos, Lopes, Pacheco, Gomes, & Ciríaco, 2014). Sin embargo esta reacción se llevó a cabo mediante la generación de cloro activo y no existen reportes en la literatura que evalúen la capacidad de producción de los [•]OH de este tipo de electrodos; por lo tanto surge la necesidad de cuantificarlos, ya que el poder oxidante de los DSA1-4 será determinado en gran medida por esta propiedad.

Además, estos resultados permitirán evaluar el efecto del dopante, es decir determinar si el Sb(III) modifica y/o favorece la capacidad “oxidante” de los DSA1-4, para de esta manera seleccionar al mejor material de electrodo y utilizarlo en la degradación del colorante azul reactivo 19 contenido en un efluente textil real, o bien permitirán establecer criterios para proponer una mejor composición de material anódico.

En la literatura se han propuesto diversos métodos para cuantificar la producción de radicales hidroxilo y destacan los compuestos que reaccionan selectivamente con los [•]OH, conocidos como atrapadores, tales como fenilalanina, ácido benzoico, ácido salicílico, N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina (RNO); este último presenta algunas ventajas tales como: una alta velocidad de reacción con los [•]OH ($k=1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), además es una reacción muy selectiva que incluso el oxígeno singlete (¹O₂) o compuestos de tipo “peroxo” no pueden destruir el grupo cromóforo. Además su implementación únicamente requiere registrar la disminución del máximo de la longitud de onda que se presenta en 440nm (Comninellis, 1994), (Diez, Livertoux, Stark, Wellman-Rousseau, & Leroy, 2001), (Peralta, y otros, 2014).

La figura 5.20a muestra los espectros de absorción para concentraciones que van desde 0.5 hasta 7 ppm. Utilizando el máximo de absorción a 440 nm se construye la curva de calibración (figura 6.6b) que muestra la relación lineal de la concentración en función de la absorbancia del RNO y se describe mediante la ecuación 5.13, que permitirá determinar la concentración de RNO de manera experimental durante la reacción de oxidación.

$$[RNO] \text{ ppm} = 4.95 * Abs. - 0.47 \quad 5.13$$

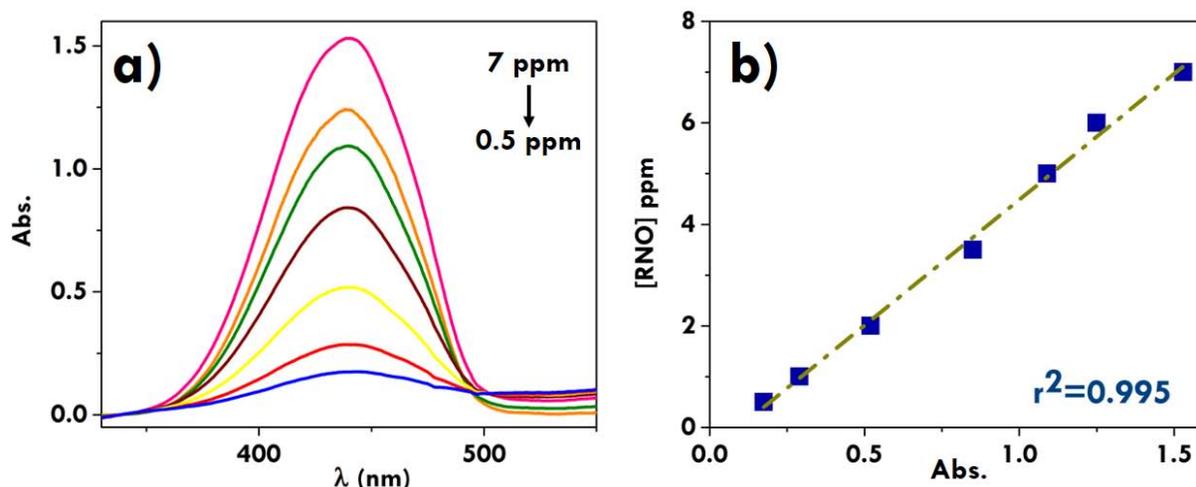
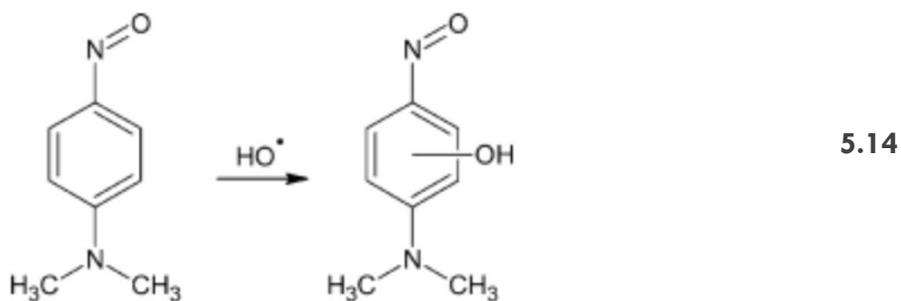


Figura 5.20: (a) Espectros de absorción obtenidos para diferentes concentraciones de RNO. (b) Variación de la concentración de RNO (ppm) en función de la absorbancia a 400nm.

Es ampliamente conocida la gran inestabilidad de los radicales hidroxilo, los cuales poseen un corto tiempo de vida, así como una gran dependencia del pH (REF), por esta razón en este trabajo de tesis se utilizó un electrolito inerte (0.01 M Fosfatos) de pH neutro que no interfiera con su cuantificación. Si bien los DSA1-4 serán utilizados en la degradación del colorante azul reactivo 19 contenido en un efluente textil industrial que posee 0.42 M Na_2SO_4 como electrolito soporte, cabe la posibilidad de que los iones sulfatos reaccionen con los $\cdot\text{OH}$ mediante la ecuación 1.1, generando así radicales persulfato que también actúan como agentes oxidantes, pero con una menor intensidad (Guzmán-Duque, Palma-Goyes, González, Peñuela, & Torres-Palma, 2014), hecho que podría arrojar resultados erróneos en la cuantificación de $\cdot\text{OH}$.

La cuantificación de $\cdot\text{OH}$ se realizará de manera indirecta, se espera que dichos radicales reaccionen químicamente con el RNO en solución, como se muestra en la ecuación 5.14:



Es de gran importancia evaluar la electroactividad de esta molécula para asegurar que el mecanismo de oxidación del RNO se lleva a cabo únicamente a través de la ecuación 5.14 y no mediante la oxidación directa en la superficie del electrodo, por esta razón se realizó un estudio de voltamperometría cíclica en 0.1 M Fosfatos de pH=7 a 20 mV/s. En la figura

5.21 se muestran las curvas en ausencia (línea punteada) y en presencia de 5 ppm de RNO (línea sólida), las cuales son muy similares entre ellas y no se aprecia ningún máximo de oxidación, demostrando así que el RNO no es una molécula electroactiva sobre los DSA1-4.

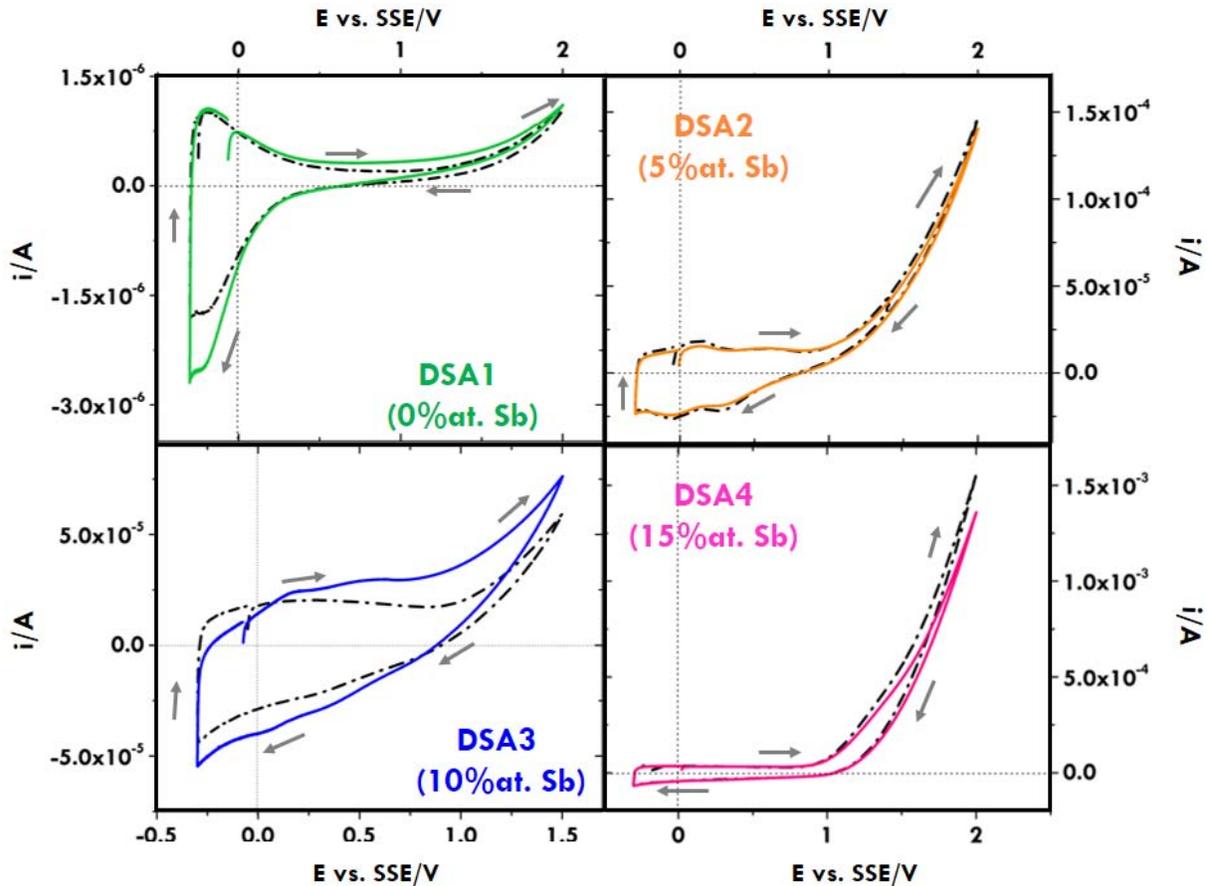


Figura 5.21: Comparación de las respuestas voltamperométricas en ausencia (línea punteada) y en presencia (línea sólida) de RNO, obtenidas sobre los DSA1-DSA4 en 0.1M fosfatos de pH=7 a 20mV/s

Además la magnitud de la corriente faradaica asociada a OER (2.0V vs. SSE) difiere significativamente entre los DSA1-4 (ver Figura 6.7), siendo mayor para el DSA4 (15% Sb), hecho que sugiere que la reacción de oxidación del RNO estará influenciada por el contenido de Sb(III) en el ánodo, ya que la generación de $\cdot\text{OH}$ es un paso previo a la evolución de oxígeno, tal como se mostró la sección 2.1. En consecuencia, resulta evidente pensar que el potencial aplicado juega un papel importante en la generación de dichos agentes oxidantes, ya que se requiere de ciertas condiciones energéticas que favorezcan su formación y estabilidad. Por lo tanto, se llevó a cabo un estudio de la oxidación de RNO a diferentes pulsos de potencial: 0.7, 1.0, 1.5 y 2 V vs. SSE durante 90 minutos, con una velocidad de rotación del electrodo de 500 rpm y registrando la variación de la concentración cada 10 min; los detalles experimentales se indican en la sección 3.3a; es importante mencionar dichos potenciales se eligieron considerando que el valor reportado para la OER es $\sim 1.4\text{V SSE}$ (Lipp & Pletcher, 1997).

En la figura 5.22 se muestran los espectros de absorción obtenidos con el DSA4 (15%at. Sb), ya que fue el único material de electrodo donde la reacción de oxidación del RNO está fuertemente influenciada por el potencial aplicado. Se observa que para 0.7V vs. SSE la concentración de RNO permanece casi constante; sin embargo al incrementar el potencial a 2.0V vs. SSE, la concentración disminuye rápidamente a tal grado que únicamente se requieren de ~40 minutos para que desaparezca por completo el máximo de absorción.

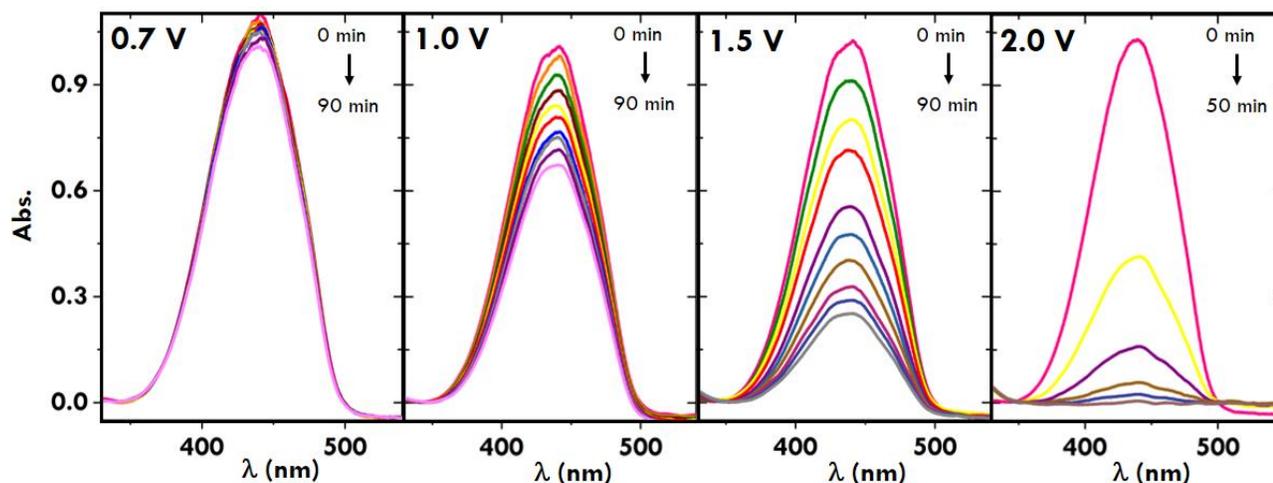


Figura 5.22: Espectros de absorción relacionados a la oxidación del RNO sobre el DSA4 (15%at. Sb) aplicando diferentes pulsos de potencial, obtenidos cada 10 minutos.

La disminución de la concentración del RNO durante la reacción de oxidación (C/C_0) a lo largo del tiempo para los DSA1-4, se presenta en la figura 5.23. Llama la atención que esta reacción es prácticamente independiente del potencial aplicado cuando se utiliza el DSA1 (0%at. Sb); mientras que el DSA2 (5%at. Sb) y DSA3 (10%at. Sb) tienen comportamientos similares y no logran oxidar por completo al RNO, pero sobre el DSA2 se obtiene una mayor remoción, a pesar de que el DSA3 contiene una mayor cantidad de dopante y por ende se esperaría que su comportamiento electrocatalítico presentara valores intermedios entre el DSA2 (5%at. Sb) y el DSA4 (15%at. Sb). Hecho que podría estar relacionado con la formación de una fase segregada de Sb_2O_4 (figura 5.4), que disminuye su conductividad y como consecuencia perjudica la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, de tal manera que la producción de oxidantes es muy similar al DSA2, a pesar de que el DSA3 contiene el doble de Sb(III).

Por otro lado, sólo el DSA4 (15%at. Sb) logra abatir por completo al RNO cuando se aplican potenciales de 1.5 y 2.0V (figura 5.23). Por lo tanto, resulta evidente notar que la reacción de oxidación de RNO y por ende la producción de radicales hidroxilo, está determinada por la cantidad de Sb(III) y el único material de electrodo que genera una mayor concentración de $\cdot\text{OH}$ es el DSA4 (15%at. Sb).

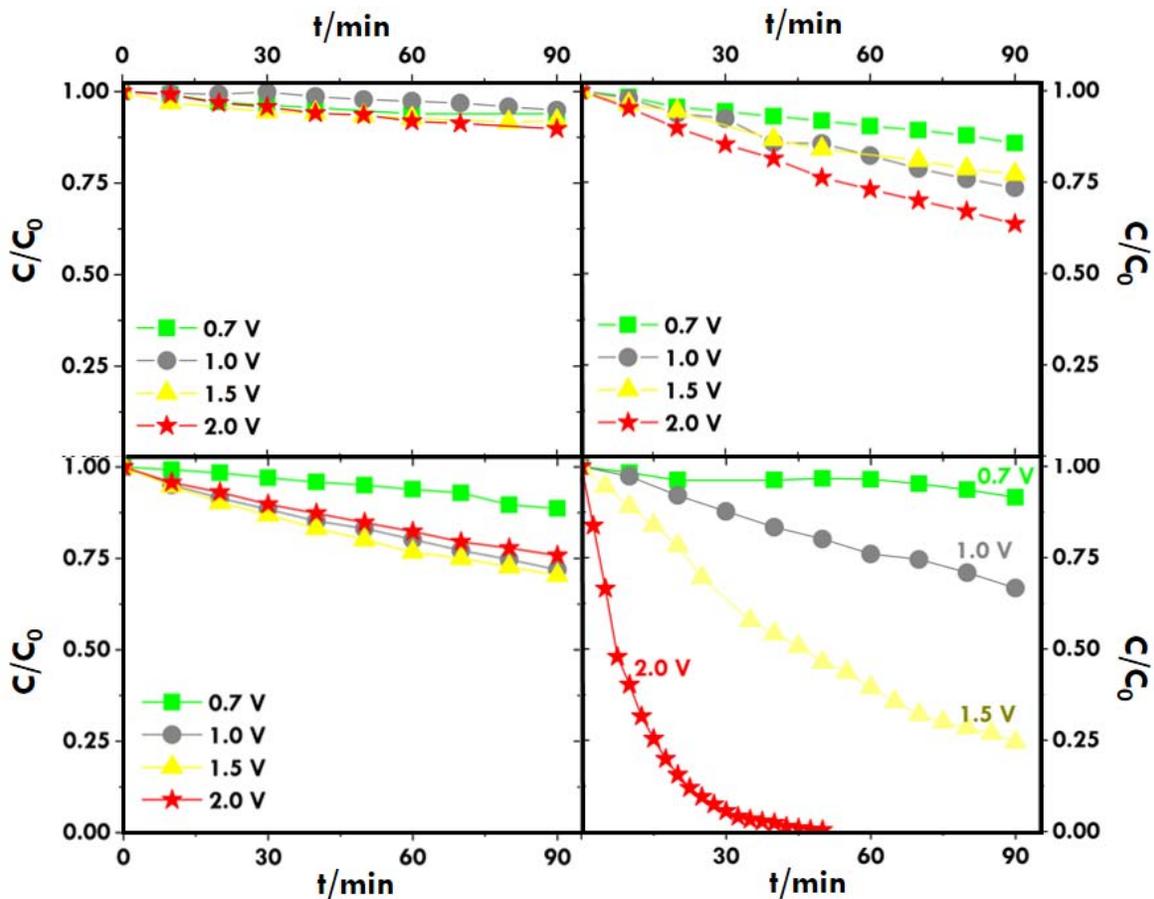


Figura 5.23: Reacción de oxidación del RNO aplicando diferentes pulsos de potencial, utilizando los DSA1-4 con una velocidad de rotación del electrodo de 500 rpm.

Detallando más en la discusión de la figura 5.23, se observa que la disminución de la concentración del RNO sigue una tendencia lineal que se ajusta a una cinética de orden cero, excepto para el DSA4 (15%at. Sb) a 2.0V, el cual presenta un decaimiento exponencial que corresponde al primer orden. En la figura 5.24 se muestra la relación de la concentración de RNO vs. t , en el caso de las reacciones de orden cero (a), mientras que para la reacción de orden uno (b) se presenta el logaritmo de la concentración de RNO vs. t , también se indica el coeficiente de correlación obtenido para cada caso.

Los valores de las constantes de rapidez ($-k$) se presentan en la tabla 5.7, los valores correspondientes a una reacción de orden cero son muy pequeños, mientras que el valor correspondiente a la cinética de primer orden incrementa significativamente. Una cinética de orden cero indica que la rapidez de la reacción es independiente de la concentración del reactivo, en este caso indicaría que la reacción de oxidación de RNO es independiente de la cantidad de radicales hidroxilo generados. En contraste, una reacción de primer orden sugiere que la rapidez de reacción sí depende de la concentración de $\cdot\text{OH}$ generados electroquímicamente.

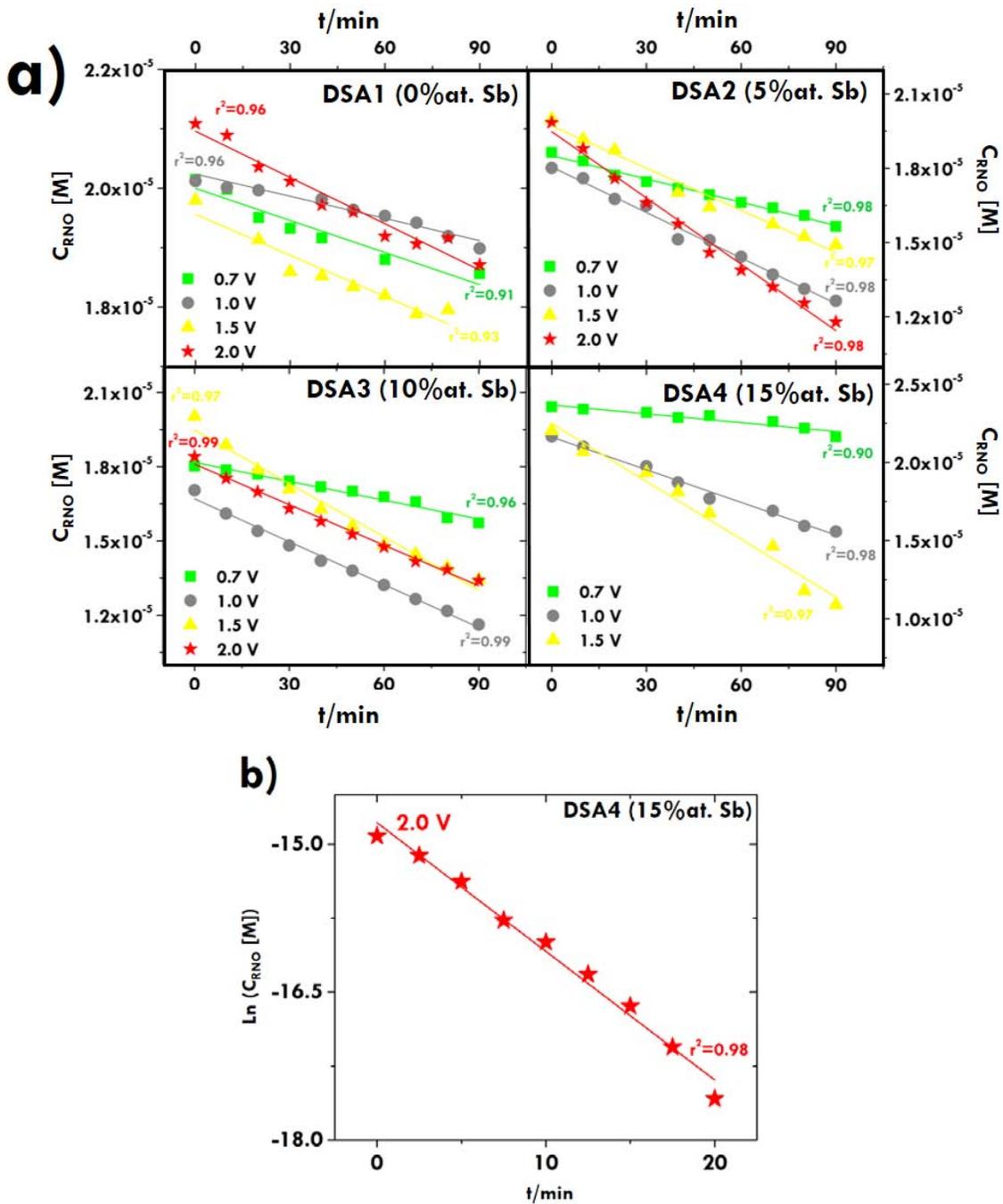


Figura 5.24: Relación entre C_{RNO} vs. t para las reacciones de orden cero (a) y $\ln(C_{\text{RNO}})$ vs. t para la reacción de orden uno (b) y coeficiente de correlación obtenido para cada caso.

En este caso, es importante señalar que esta constante de rapidez representa la formación o generación electroquímica de radicales hidroxilo, los cuales podrían ser considerados como reactivos limitantes, ya que como se mencionó anteriormente, la constante de rapidez para llevar a cabo la reacción 5.14, cuando ambos reactivos están en solución, es mucho más grande ($k=1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) que la obtenida bajo estas condiciones (Cominellis, 1994).

Tabla 5.7: Constante de velocidad (k) obtenida para la reacción de oxidación del RNO sobre los DSA1-4 para los diferentes potenciales aplicados.

Electrodo	DSA1 (0%at. Sb)	DSA2 (5%at. Sb)	DSA3 (10%at. Sb)	DSA4 (15%at. Sb)
E vs. SSE	$-k \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right)$			
0.7 V	1.80x10 ⁻⁸	3.13x10 ⁻⁸	2.54x10 ⁻⁸	1.88x10 ⁻⁸
1.0 V	1.20x10 ⁻⁸	6.13x10 ⁻⁸	5.78x10 ⁻⁸	8.84 x10 ⁻⁸
1.5 V	2.31x10 ⁻⁸	5.72x10 ⁻⁸	7.18 x10 ⁻⁸	2.09 x10 ⁻⁷
2.0 V	2.60x10 ⁻⁸	8.93 x10 ⁻⁸	5.46x10 ⁻⁸	1.30 x10 ^{-1*}

*Esta constante de velocidad corresponde a una reacción de orden uno (s⁻¹)

Los DSA1-4 contienen diferente cantidad de Sb(III), por lo tanto poseen un potencial de circuito abierto (E_{OCP}) diferente entre ellos, dichos valores se presentan en la tabla 5.8. Como consecuencia no es posible comparar su desempeño electrocatalítico al aplicar un determinado potencial (E_{ap}= 0.7, 1.0, 1.5, 2.0 V vs. SSE), debido a que la polarización ejercida sobre cada material de electrodo es diferente, tal como se indica en la ecuación 5.15:

$$\Pi = E_{ap} - E_{OCP} \quad 5.15$$

En la tabla 5.8 se muestran los valores reales de polarización, se observa que se realizó una perturbación de ~100 mV superior al potencial aplicado, esto debido a la variación del E_{OCP} de cada material de electrodo. Estrictamente, la comparación del comportamiento electrocatalítico debe ser en términos de polarización, sin embargo en este trabajo se utilizaron los valores de potencial aplicado para mayor practicidad y así evitar confusiones.

Tabla 5.8: Potenciales de circuito abierto (E_{OCP}/V vs. SSE) y valores de polarización que sufrió cada material de electrodo debido al potencial impuesto.

Electrodo	E _{OCP} /V vs. SSE	Polarización (Π/V vs. SSE)			
		E _{ap} =0.7	E _{ap} =1.0	E _{ap} =1.5	E _{ap} =2.0
DSA1 (0%at. Sb)	-0.10	0.80	1.10	1.60	2.10
DSA2 (5%at. Sb)	-0.08	0.78	1.08	1.58	2.08
DSA3 (10%at. Sb)	-0.12	0.82	1.12	1.62	2.12
DSA4 (15%at. Sb)	-0.16	0.86	1.16	1.66	2.16

El mecanismo de OER implica como etapa previa y/o acoplada la generación del [•]OH, que se forma por el paso de un electrón (ecuación 5.2) y con la estequiometría de la ecuación 5.15, es posible determinar la carga utilizada para la formación de radicales hidroxilo (Q [•]OH), bajo la suposición de que todos los radicales hidroxilo, a pesar de su corto tiempo de vida, reaccionaron única y exclusivamente con el RNO y se descarta la posibilidad de que los radicales hidroxilo sigan reaccionando con esta molécula ya oxidada, hasta una eventual mineralización de la misma.

Por otro lado, la carga total (Q_T) se define al utilizar los datos de la gráfica de cronoamperometría obtenida durante la reacción de oxidación del RNO y las leyes de Faraday. Entonces la eficiencia de la reacción de oxidación de RNO (CE, eficiencia de corriente) relaciona la carga utilizada para la formación de radicales hidroxilo ($Q \cdot_{OH}$) y la carga total (Q_T) que pasó a través del material de electrodo y se determinó mediante la ecuación 5.16 (Brillas, Sirés, & Oturan, 2009), (Ni, Kirk, & Thorpe, 2013):

$$\%CE = \frac{Q \cdot_{OH}}{Q_T} = \frac{([RNO]_{t=0} - [RNO]_t) * VF}{Q_T} * 100 \quad 5.16$$

Donde $[RNO]_{t=0}$ y $[RNO]_t$ representan a la concentración molar de RNO al inicio y a un determinado tiempo t , respectivamente; V indica el volumen de la solución (L) y $F = 96500 \frac{C}{mol}$ es la constante de Faraday. En la figura 5.25 se presentan las eficiencias de corriente para los DSA2-4 para los diferentes potenciales aplicados. Cabe mencionar que no se muestra la respuesta obtenida para el DSA1 (0%at. Sb), ya que presenta una pobre actividad catalítica en la reacción de oxidación del RNO y por ende una muy baja concentración de radicales formados electroquímicamente.

En términos generales, en la figura 5.25 se observa que la eficiencia de reacción disminuye cuando:

1. Se incrementa el potencial aplicado, es decir, la eficiencia de 0.7V es mayor en comparación con la obtenida a 2.0V para los DSA2-4. Este comportamiento pone en evidencia que la generación de radicales hidroxilo requiere de ciertas condiciones energéticas que favorezcan su formación y estabilidad; en este caso, el potencial de 0.7 V favorece su estabilidad, mientras que un potencial de 2.0V proporciona una mayor cantidad de energía que desplaza la reacción hacia la formación de oxígeno molecular en lugar de favorecer la formación de \cdot_{OH} . En la literatura, la mayor eficiencia se reporta dentro de un intervalo de potencial de 0.3-1.0 V vs. SSE para la reacción de oxidación de RNO, utilizando un electrodo de óxido de estaño-óxido de antimonio sintetizado mediante la técnica de spray-pirólisis (Ni, Kirk, & Thorpe, 2013).
2. Se incrementa la cantidad de Sb(III) en el material de electrodo, siendo menor para el DSA4 (15%at. Sb). Tal como se había mostrado anteriormente, la incorporación del dopante incrementa significativamente la conductividad del SnO₂-Sb_xO_y, en consecuencia se incrementa la Q_T que pasa a través del electrodo para un determinado potencial aplicado, esto no implica que toda la carga se aproveche en la formación de radicales hidroxilo. Por lo tanto se podría pensar que la presencia del dopante modifica el mecanismo de reacción, ya que se utiliza una carga muy pequeña para formar los \cdot_{OH} , en comparación con Q_T , y el resto de los electrones quizá se utilicen para llevar a cabo otras reacciones, como por ejemplo la evolución de oxígeno.

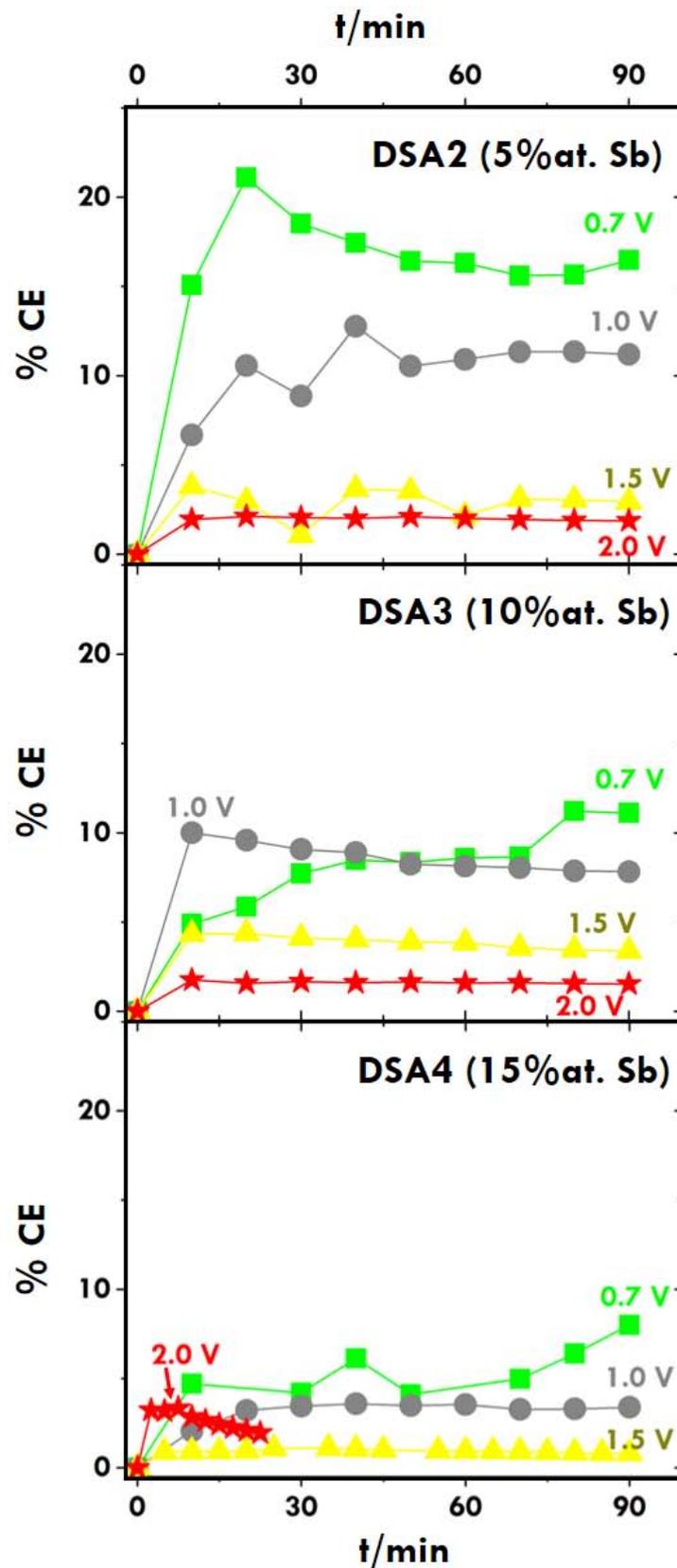
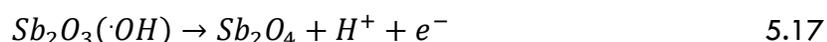


Figura 5.25: Comparación en la eficiencia de corriente de la reacción de oxidación del RNO obtenida sobre los DSA2-4, en función del tiempo.

La idea de que el DSA4 (15%at. Sb) modifica el mecanismo de oxidación del agua resulta ser más congruente si se consideran los estudios de XRD y SEM, los cuales demostraron que el Sb(III) disminuye el tamaño del cristal como resultado de su preferencia por las zonas más externas y una alta concentración de dopante genera una segunda fase de óxido de antimonio en las fronteras de grano, dificultando el crecimiento del sistema cristalino (Terrier, Chatelon, & Roger, 1997), (Bernardi, y otros, 2002), (Melo, y otros, 2007).

Entonces se podría pensar que el SnO_2 está recubierto por una capa de óxido de antimonio, este último se encuentra en contacto directo con el agua y sería el encargado de llevar a cabo el proceso de transferencia de carga, inhibiendo la formación de radicales hidroxilo y quizá favoreciendo la evolución de oxígeno mediante la formación de un óxido superior indicado en la ecuación 5.17



Donde el Sb_2O_4 está formado por una mezcla de Sb^{3+} y Sb^{5+} ; el cual sólo se favorecería la oxidación selectiva de compuestos orgánicos, por lo tanto no puede oxidar al RNO y lo más probable es que se promueva la evolución de oxígeno, mediante la reacción 5.18



En consecuencia el óxido de antimonio se comportaría como un material de electrodo “activo”, a diferencia del óxido de estaño que es un electrodo “no activo” que promueve la completa mineralización de las moléculas orgánicas. Es importante recalcar que las ecuaciones 5.17 y 5.18 expresan algunos posibles mecanismos de oxidación del agua, sin embargo se requiere conocer el estado de oxidación del antimonio para confirmarlo, y los estudios de caracterización realizados en este trabajo de tesis no permitieron determinarlos.

Recordando que en la figura 5.23 el DSA2 (5%at. Sb) y DSA3 (10%at. Sb) presentaron un comportamiento muy similar en la disminución de la concentración de RNO (figura 5.23) y por lo tanto presentan prácticamente la misma carga utilizada para la formación de radicales hidroxilo ($Q \cdot_{\text{OH}}$); llama la atención que en la figura 5.25 el porcentaje de eficiencia de corriente sea muy distinto entre ellos. Este comportamiento se debe a que el porcentaje de eficiencia (ecuación 5.16) considera a la carga total que pasa por el electrodo, este valor es mayor para el DSA3 en comparación con el DSA2.

La oxidación del RNO se realizó en condiciones hidrodinámicas de 500rpm, bajo estas condiciones el DSA4 (15%at. Sb) mostró la mayor oxidación pero la menor eficiencia de corriente. Esto indica que puede estar involucrado un cambio en el mecanismo de reacción o bien que se forme una gran cantidad radicales hidroxilo, además del limitado transporte de masa del RNO que permite cuantificarlos. Esto nos indica que es necesario llevar a cabo un estudio hidrodinámico detallado que permita optimizar las condiciones para aprovechar de mejor manera los agentes oxidantes producidos electroquímicamente.

La cuantificación de radicales hidroxilo generados electroquímicamente, se llevó a cabo de manera indirecta mediante la ecuación 5.14 y no se considera la posibilidad de que los productos de esta reacción también pueden ser oxidados por los radicales $\cdot\text{OH}$, desafortunadamente las medidas de absorbancia no permiten evaluar esta contribución. Para superar esta problemática, se sugiere que este estudio se realice en términos de Carbono Orgánico Total (COT) y no de absorbancia.

Tal como se había mencionado al inicio de este capítulo, la caracterización electroquímica se encuentra influenciada por la caída óhmica, por lo que estos resultados deben ser tomados con cautela. Sin embargo proporcionan una idea clara de la influencia del antimonio (III) en la generación electroquímica de radicales hidroxilo, sugiriendo que la presencia del dopante modifica el mecanismo de oxidación del agua inhibiendo la formación agentes oxidantes adsorbidos sobre la superficie del electrodo.

En párrafos los anteriores se describió la importancia de la caída óhmica, así como las condiciones hidrodinámicas en la reacción de oxidación del RNO, sin embargo las condiciones experimentales de polarización o corriente aplicada son variables importantes de atención para determinar con certeza la cantidad de radicales OH generados y así determinar el poder oxidante de este tipo de materiales anódicos.

Finalmente, la caracterización electroquímica presentada en este capítulo permitió activar y conocer el efecto que tiene el Sb(III) en el desempeño electrocatalítico de los DSA1-4. En términos generales, el dopante incrementa la conductividad del material de electrodo, disminuye la magnitud de la pendiente de Tafel sin llegar a ser de 120mV/década correspondiente al paso de un electrón como etapa determinante en la reacción de oxidación del agua (ecuación 5.2); mejora la respuesta redox del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e incrementa el área electroactiva, así mismo genera una mayor cantidad de radicales hidroxilo, sin embargo disminuye considerablemente la eficiencia de corriente, hecho que quizá esté relacionado con un cambio en el mecanismo OER.

Capítulo 6 Evaluación de la capacidad catalítica de los ánodos $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

La caracterización electroquímica del capítulo anterior permitió determinar el efecto que tiene el Sb(III) en las propiedades de transferencia de carga del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$ utilizando moléculas modelo en diferentes electrolitos. Sin embargo, parte de los objetivos generales de este trabajo de tesis contemplan el uso de óxido de estaño-óxido de antimonio como ánodos en reacciones de oxidación de moléculas orgánicas, específicamente el colorante textil azul reactivo 19 de un efluente textil real; el cual además contiene sales inorgánicas: Na_2SO_4 y Na_2CO_3 y demás compuestos auxiliares adicionados con la finalidad de mejorar la eficiencia del proceso de teñido, la composición detallada se describe en la sección 6.2.2.

Entonces resulta necesario conocer las propiedades fisicoquímicas de los DSA1-4 en un electrolito que represente al efluente textil, para simplificarlo se utilizó 0.42M Na_2SO_4 y se ajustó el pH al mismo valor que el utilizado a nivel industrial. En la primera sección de este capítulo se utiliza este electrolito para determinar cómo impacta el Sb(III) en la conductividad, como una consecuencia directa del incremento en la densidad de donadores (N_d), ya sea por la presencia de Sb^{5+} que aporta un par de electrones a la red cristalina del óxido de estaño, o bien al incremento de las vacancias de oxígeno generadas por la presencia del Sb^{3+} . Esta propiedad se determinó a través de una caracterización típica de semiconductores utilizando el modelo de Mott-Schottky.

Todos los estudios de caracterización electroquímica permitieron seleccionar al mejor material de electrodo y utilizarlo en la reacción de oxidación del colorante azul reactivo 19 contenido en un efluente textil real, los resultados se presenta en la segunda sección de este capítulo.

Es importante mencionar que los resultados electroquímicos de este capítulo también se encuentran influenciados por la caída óhmica, por lo que deben de ser tomados con reserva, a pesar de esto fue posible seleccionar al mejor material de electrodo y realizar la reacción del oxidación del azul reactivo 19 de manera satisfactoria.

6.1 Sistema electrolítico: 0.42 M Na_2SO_4 , pH=11

Tal como se mencionó anteriormente, este electrolito fue seleccionado con la finalidad de simplificar el efluente, ya que forma parte del efluente textil real que contiene al colorante azul reactivo 19, además se ajustó el pH al valor utilizado a nivel industrial. Se descartó al 0.14 M Na_2CO_3 debido a que existen reportes en la literatura que demuestran que estos iones se pueden precipitar en forma de carbonatos sobre los materiales de electrodo, perjudicando así su desempeño catalítico (Cañizares, y otros, 2009), (Guillard, Puzenat, Lachheb, Houas, & M., 2005).

6.1.1 Determinación de la resistencia de los ánodos de $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

En la literatura es poco común determinar la resistencia de los materiales anódicos que serán utilizados en la degradación de contaminantes y en caso de hacerlo, normalmente se utiliza la técnica de las cuatro puntas (Kötz, Stucki, & Carcer, 1991), (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995), (Huang, Pan, Chang, & Yau, 2004). Sin embargo esta medida física representa la resistencia de la interfase electrodo/aire que no necesariamente corresponde a la magnitud de la resistencia del electrodo/electrolito que se genera cuando se lleva a cabo la reacción una reacción de oxidación en medio acuoso.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permite determinar la resistencia, por esta razón se llevó a cabo un estudio de EIS en el potencial de circuito abierto a diferentes frecuencias con una perturbación de $\pm 10\text{mV}$ (el E_{OCP} de los DSA1-4 se indican en la tabla 6.1). Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 6.1, pero los procesos involucrados poseen magnitudes diferentes que impiden comparar los espectros, por lo que las figuras 6.1a y 6.1b corresponden a mayores acercamientos. A altas frecuencias, los DSA1-4 presentan un semicírculo que disminuye de magnitud a medida que se incorpora el dopante al material de electrodo, siendo menor para el DSA4 (15%at. Sb).

El diámetro del semicírculo está asociado a la resistencia específica del material de electrodo (R'), para determinarlo con exactitud se realizaron ajustes con circuitos eléctricos equivalentes en el software Buckam y el área geométrica. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 6.2 y sólo la respuesta del DSA1 (0%at.Sb) y DSA4 (15%at. Sb) se ajustaron a un mismo circuito eléctrico, mientras que los demás electrodos se utilizaron circuitos eléctricos diferentes. Los valores de R' se presentan en la tabla 6.1 y tal como se apreciaba gráficamente, su magnitud disminuye a medida que se incorpora el Sb(III), hasta un valor de $\sim 4 \Omega\text{cm}^2$ para el DSA4 (15%at. Sb). Cabe señalar que el DSA3 (10%at. Sb) sigue con esta tendencia, sugiriendo que el incremento de la conductividad está determinado por la cantidad de Sb(III) en el material de electrodo y no por la distribución

del mismo, ya que, el DSA3 presenta una pequeña fase segregada de Sb_2O_4 que afecta la OER.

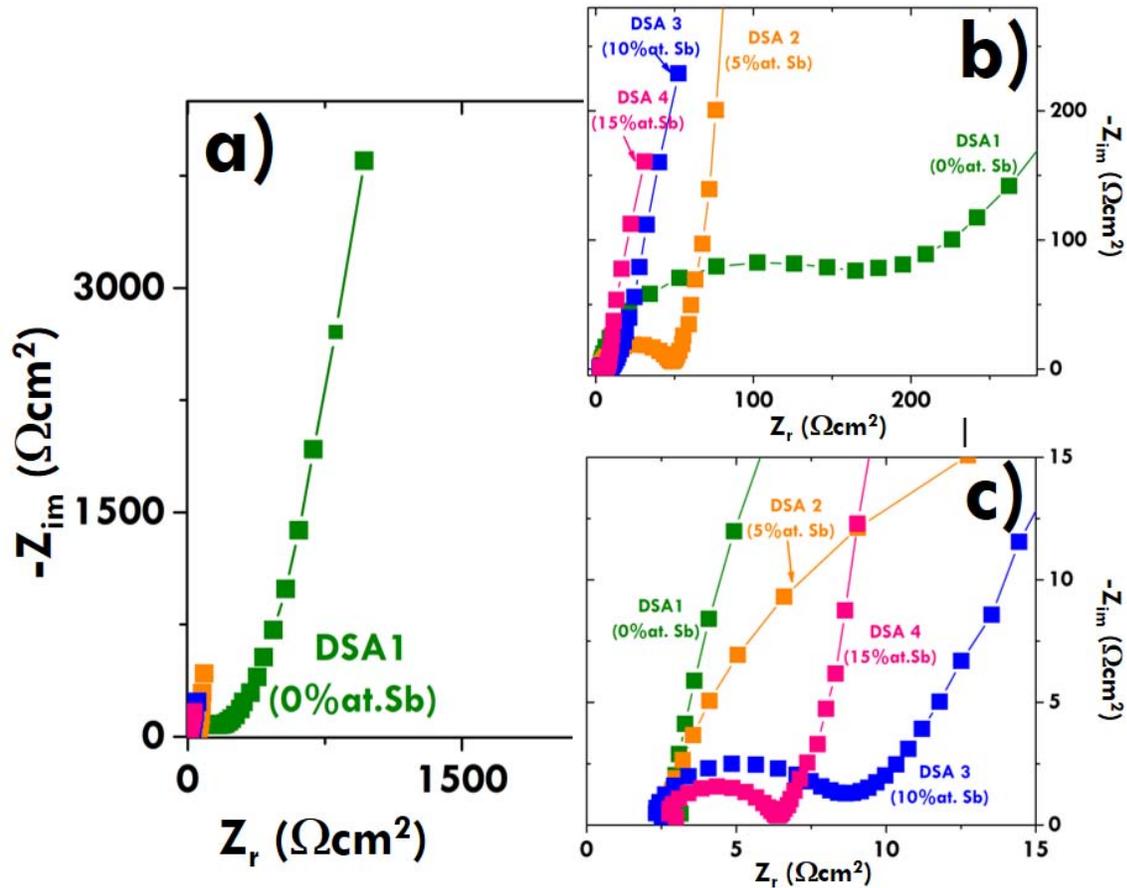


Figura 6.1: Diagramas de Nyquist obtenidos en el E_{OCP} de los DSA1-4, con una perturbación de $\pm 10\text{mV}$ en el electrolito $0.42\text{M Na}_2\text{SO}_4$ de $\text{pH}=11$.

Tabla 6.1: Valores de los ajustes de los espectros de impedancia de los DSA1-4 obtenidos en el electrolito $0.42\text{M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=11$

Electrodo	E_{OCP} (V vs. SSE)	R'_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1 (F/cm^2)	CPE_2 (F/cm^2)	f (Hz)	C_m (F/cm^2)
DSA1 (0%at. Sb)	-0.36	180.52	6.02×10^{-6}	4.32×10^{-4}	2.54×10^2	1.93×10^{-2}
DSA2 (5%at. Sb)	-0.35	44.49	1.20×10^{-5}	1.97×10^{-2}	8.26×10^2	1.02×10^{-5}
DSA3 (10%at. Sb)	-0.17	7.65	6.68×10^{-5}	6.73×10^{-3}	3.96×10^3	7.37×10^{-6}
DSA4 (15%at. Sb)	-0.18	4.09	2.94×10^{-5}	9.90×10^{-3}	1.29×10^4	7.91×10^{-6}

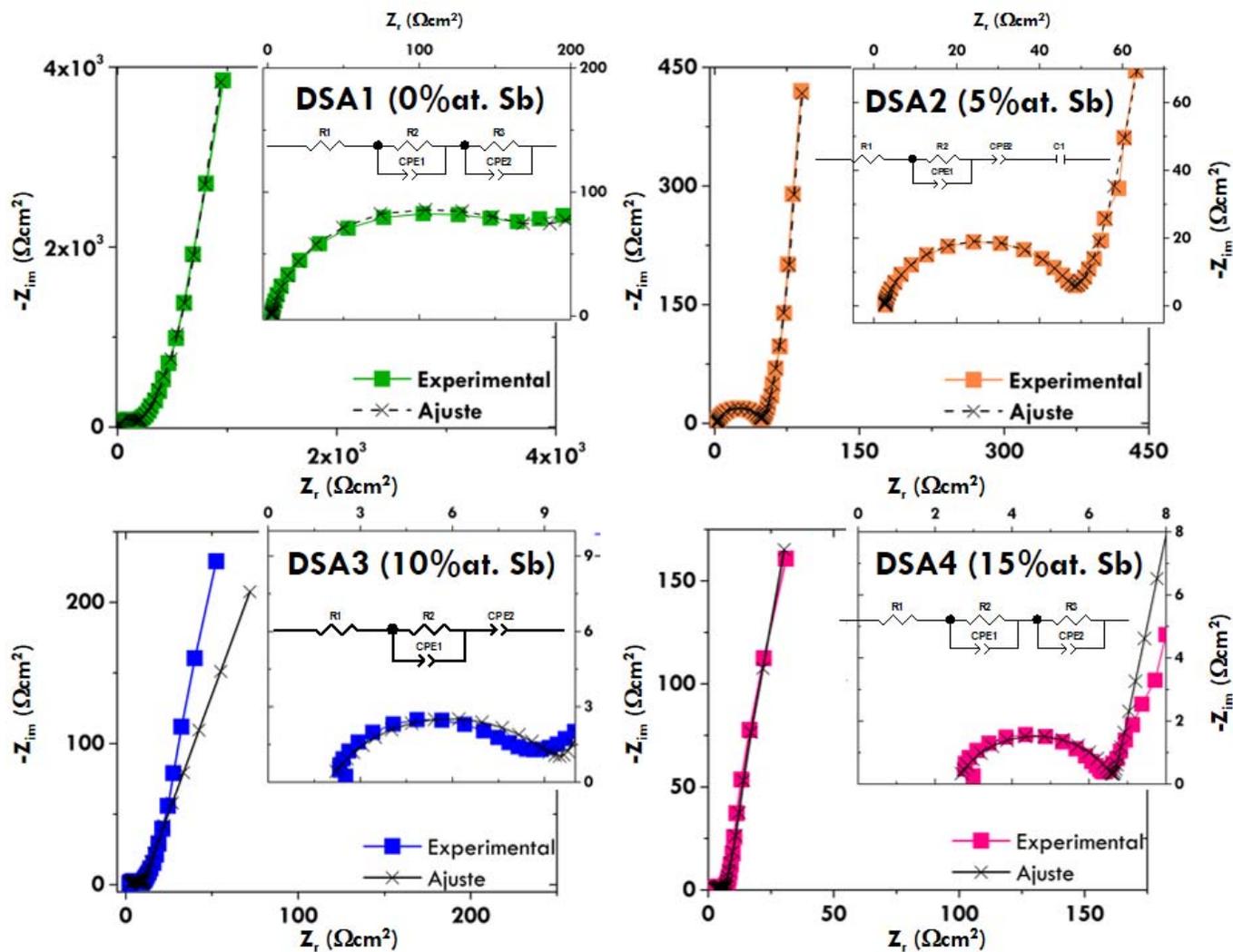


Figura 6.2: Ajustes de impedancia con circuitos equivalentes (indicados en cada figura) correspondientes a los DSA1-4, obtenidos utilizando software Buckam en el electrolito 0.42M Na_2SO_4 de pH=11.

En la sección 5.1.2 se utilizó el modelo de Shub-Reznik para evaluar la resistencia sin compensar del material de electrodo (R^*); en la figura 6.3 se muestra la comparación de los valores de resistencia determinados mediante EIS (R' indicada en gris) y el modelo de Shub-Reznik (R^* marcada en morado). Si bien son valores de diferente orden de magnitud, se observa que ambos (R^* y R') disminuyen a medida que se incrementa el contenido de Sb(III). Sin embargo, llama la atención que el DSA3 (10%at. Sb) queda fuera de esta tendencia cuando se evalúa la resistencia en OER (R^*), indicando así que la reacción está influenciada por la dispersión del dopante sobre el material de electrodo, hecho que resulta irrelevante cuando se determina la resistencia del electrodo utilizando EIS (R').

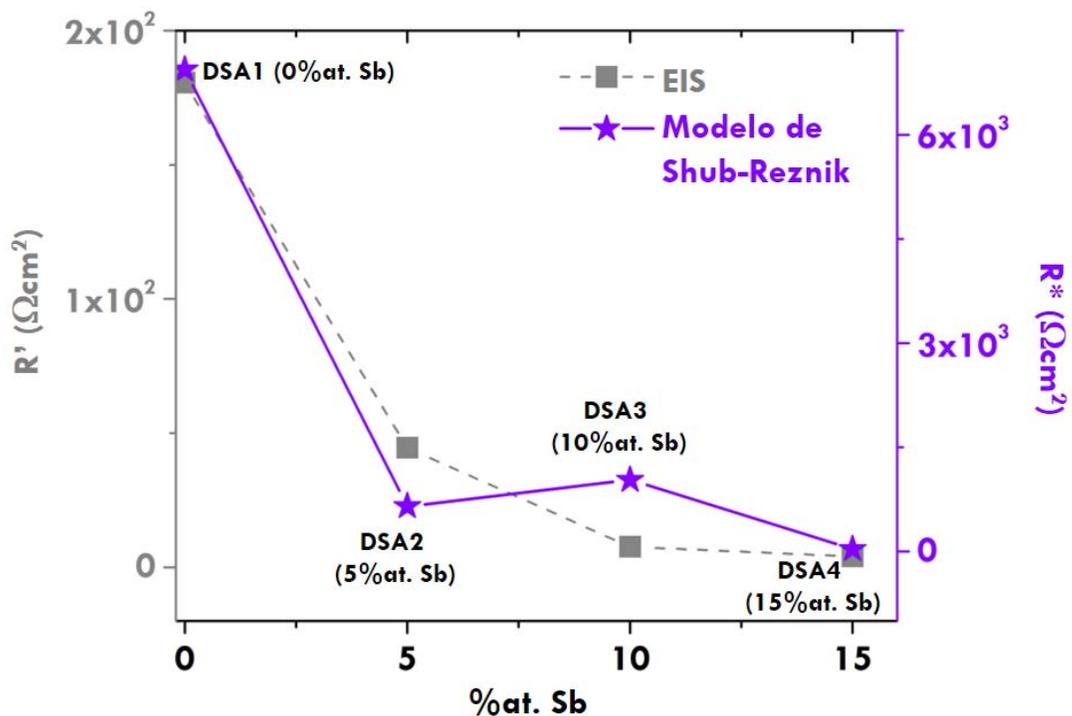


Figura 6.3: Comparación de los valores de resistencia determinados mediante EIS (R' indicada en gris) y el modelo de Shub-Reznik (R^* marcada en morado) de los DSA1-4.

Por otro lado, en la tabla 6.1 resulta evidente notar que la máxima capacitancia de la doble capa (C_m) de los DSA1-4 se manifiesta a diferentes frecuencias, de hecho el logaritmo de esta frecuencia presenta una relación lineal con el contenido de Sb(III) en el electrodo, tal como se muestra en la figura 6.4, sugiriendo que el dopante modifica considerablemente la interfase del óxido de estaño/electrolito, ya que el DSA4 se comporta como si fuera un material de electrodo diferente al óxido de estaño, este hecho cobrará aún más relevancia en la determinación de las propiedades semiconductoras.

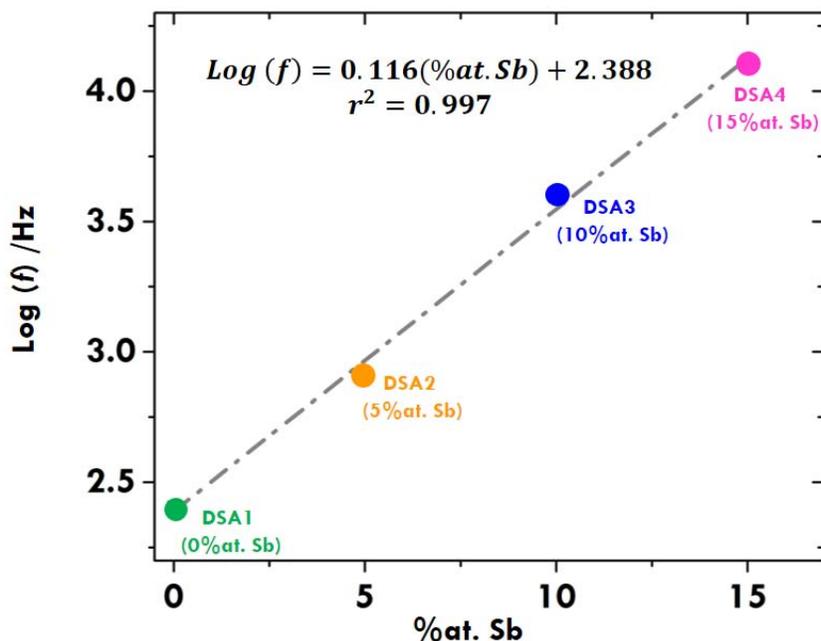


Figura 6.4: Logaritmo de la frecuencia asociada a la máxima capacitancia de la doble capa (C_m) en función del contenido de Sb(III) en los DSA1-4. Resultados obtenidos a partir de la tabla 6.1.

6.1.2 Determinación de las propiedades semiconductoras del $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$

Normalmente, este tipo de electrodos son caracterizados únicamente mediante voltamperometría cíclica en medio ácido en una zona de potencial que contempla la OER ($\sim 2.0\text{V}$ vs. NHE), debido a que la oxidación de contaminantes se lleva a cabo como una reacción acoplada a la evolución de oxígeno, dejando de lado su naturaleza semiconductor, la cual está íntimamente relacionada con su actividad catalítica; por lo tanto resulta conveniente conocer cómo el Sb(III) modifica las propiedades semiconductoras y con ayuda de los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica optimizar la concentración de dopante en el electrodo.

a) Densidad de donadores (N_d) y potencial de banda plana (E_{fb})

Se realizó una caracterización típica de semiconductores mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y a través del modelo de Mott-Schottky se determinaron algunas de las propiedades semiconductoras, tales como: el potencial de banda plana (E_{fb}) y la densidad de donadores (N_d) (González-Velasco, 2010). Es importante resaltar que este

modelo únicamente es válido en la zona de potencial que corresponde a corrientes capacitivas y no faradaicas, entonces se requiere determinar la zona en donde se realizará el dicho análisis.

Mediante voltamperometría cíclica a 20mV/s (ver figura 6.5) se determinó la ventana de potencial donde predomina la corriente capacitiva. Se observa que la magnitud de la corriente capacitiva se incrementa a medida que aumenta la cantidad de antimonio en el material de electrodo, es decir el DSA4 (15%at. Sb) posee la mayor densidad de corriente, hecho que puede estar relacionado con la modificación de la microestructura que induce el dopante disminuyendo el tamaño del cristal, tal como se mostró en el capítulo 4. Así mismo resulta evidente notar que el DSA1 (0%at. Sb) que no contiene antimonio presenta la ventana de potencial más grande asociada a la acumulación de carga en comparación con los demás materiales de electrodo que contienen dopante.

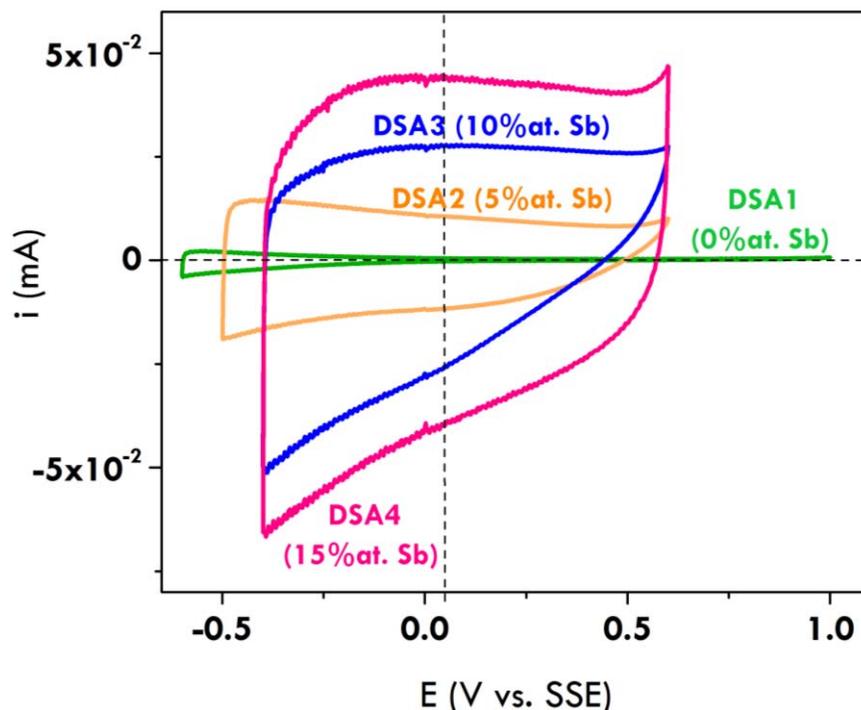


Figura 6.5: Comparación de las respuestas voltamperométricas de los DSA1-4 en el sistema $0.42\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=11$ a 20mV/s .

El estudio de EIS se realizó considerando la ventana de potencial que se indica en la figura 6.5, partiendo potenciales positivos hacia valores negativos, con una amplitud de perturbación ac de $\pm 10\text{ mV}$ y con frecuencias que van desde $10\ 000$ hasta 10 Hz debido a que las propiedades semiconductoras dependen esta variable.

El modelo de Mott-Schottky considera que la capacitancia medida experimentalmente (C_m) está compuesta por la contribución capacitiva del espacio de carga del semiconductor (C_{sc}) en serie con la capacitancia de la doble capa de Helmholtz (C_H), tal como se indicó en la ecuación 2.30. Este modelo es válido cuando $C_H \gg C_m$; de tal manera que $\frac{1}{C_H}$ es un valor despreciable en comparación con $\frac{1}{C_{sc}}$; y para cumplir con esta condición se utilizó la frecuencia indicada en la tabla 6.1, ya que corresponde a la máxima capacitancia de la doble capa, la cual es diferente para cada material de electrodo.

En la figura 6.7 se presentan la relación entre $1/C^2$ vs. E_m para los DSA1-4 utilizando la frecuencia característica (los valores se encuentran indicados en esta figura). La pendiente es positiva indicando así que los electrodos sintetizados por el método Pechini presentan un carácter semiconductor tipo n.

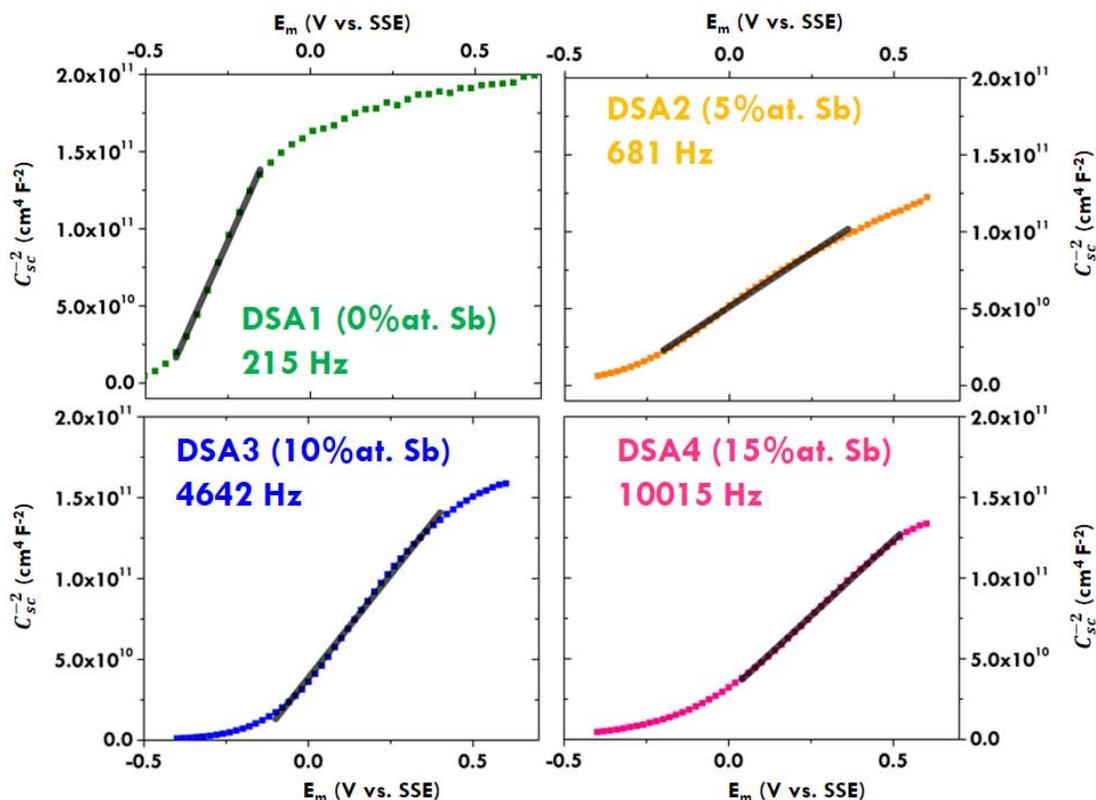


Figura 6.6: Relación entre $1/C^2$ vs. E_m de los DSA1-4, correspondientes a la frecuencia donde se manifiesta la máxima capacitancia de la doble capa, en el sistema 0.42 M Na_2SO_4 de pH=11.

El modelo de Mott-Schottky (ecuación 2.31) y los datos indicados en color negro en la figura 6.6 permitieron determinar N_d y E_{fb} , los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.2. Se observa que el DSA1 (0%at. Sb) presenta una densidad de donadores alta debido a que se trata de un semiconductor tipo n, donde átomos de estaño intersticiales y vacancias de oxígeno actúan como donadores. Sin embargo llama la atención que los DSA1-4

presentan valores de N_d del mismo orden de magnitud (1×10^{19}) a pesar de que se incrementa considerablemente concentración de Sb(III) en el electrodo.

Tabla 6.2: Densidad de donadores (N_d) y potencial de banda plana (E_{fb}) de los DSA-4 determinados mediante el modelo de Mott-Schottky en el sistema 0.42 M Na₂SO₄ de pH=11.

Electrodo	f/Hz	N_d $1 \times 10^{19} \left(\frac{1}{\text{cm}^3} \right)$	E_{fb} (V vs. SSE)
DSA1 (0%at. Sb)	215	3.02	-0.44
DSA2 (5%at. Sb)	681	10.41	-0.37
DSA3 (10%at. Sb)	4642	5.59	-0.15
DSA4 (15%at. Sb)	10016	7.64	-0.16

La sustitución de iones Sn⁴⁺ por Sb⁵⁺ (ecuación 1.5) genera un sitio donador que se localiza cerca de la banda de conducción; de hecho este nivel de donadores se une con la banda de conducción del SnO₂. Por otro lado, si iones de Sb³⁺ sustituyen al Sn⁴⁺ (ecuación 1.4), se produce un sitio aceptor dentro del ancho de banda prohibida. Si ambos estados de oxidación coexisten ocurre un efecto de compensación y la resistencia del material estará determinada por relación entre los sitios ocupados por Sb³⁺ y Sb⁵⁺ dentro de la red cristalina (Kojima, Kato, & Gatto, 1993) (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995), (Thangaraju, 2002).

Para bajos niveles de dopado predominan los iones de Sb⁵⁺ que incrementan la densidad de donadores y por tanto la conductividad del electrodo, tal como sucede en el DSA2 (5%at. Sb). Recordando además que los parámetros de red de este electrodo disminuyeron como consecuencia del menor radio iónico del Sb⁵⁺ con respecto al Sn⁴⁺ (ver sección 4.1); entonces se confirma la sustitución de iones de Sn⁴⁺ por Sb⁵⁺.

Sin embargo cuando se incrementa la cantidad de iones de antimonio en el electrodo, se generan especies de Sb³⁺, las cuales compensan el nivel de donadores induciendo una disminución en N_d , tal como sucede en el DSA3 (10%at. Sb) y DSA 4 (15%at. Sb). De hecho, el escenario más realista involucra la presencia de ambos estados de oxidación del antimonio (Sb³⁺ y Sb⁵⁺), que se describen mediante la ecuación 6.1:



Y la figura 6.7 muestra el diagrama de bandas utilizado para explicar el incremento en la conductividad, así como la cantidad de donadores en el óxidos de estaño policristalino con diferente cantidad de antimonio (Naghavi, Marcel, Dupont, Leriche, & Tarascon, 2003).

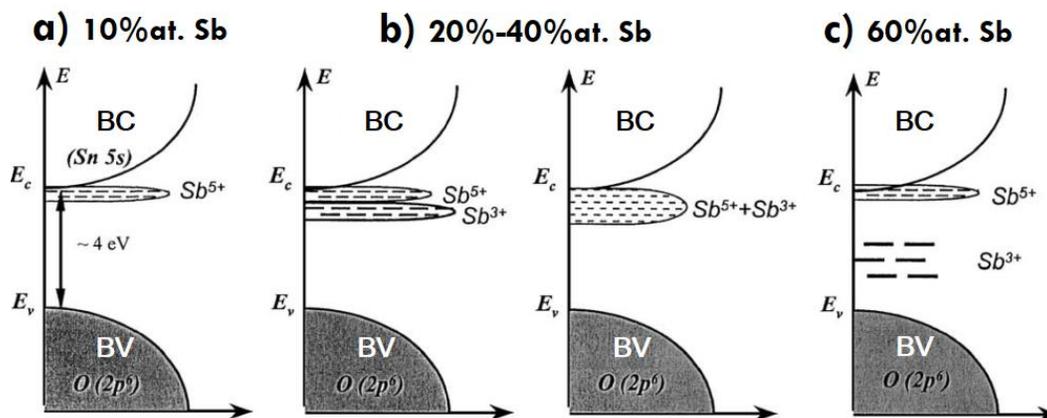


Figura 6.7: Diagrama de bandas de óxido de estaño-antimonio policristalino con diferente cantidad de antimonio (Naghavi, Marcel, Dupont, Leriche, & Tarascon, 2003).

La idea de que se favorezca la generación de Sb^{3+} al incrementar el contenido de dopante en el material de electrodo resulta ser congruente con la formación de una segunda fase de óxido de antimonio en las fronteras de grano, dada la preferencia del dopante por las zonas más externas dificultando así el crecimiento del sistema cristalino a base de óxido de estaño (Terrier, Chatelon, & Roger, 1997), (Bernardi, y otros, 2002), (Melo, y otros, 2007).

En la tabla 6.3 se muestran algunos valores de N_d y E_{fb} previamente reportados, se observa que la magnitud de N_d obtenida para los DSA1-4 es menor en comparación con los valores de la literatura. Esto podría estar relacionado con la síntesis, ya que el método de sol-gel no favorece la formación de vacancias de oxígeno que actúan como donadores de carga en la red cristalina del óxido de estaño (Terrier, Chatelon, Berjoan, & Roger, 1995).

Tabla 6.3: Densidad de donadores (N_d) y potencial de banda plana (E_{fb}) reportados para $\text{SnO}_2\text{-Sb}_x\text{O}_y$.

Contenido de Sb (%at. Sb)	Método de síntesis	$N_d \left(\frac{1}{\text{cm}^3} \right)$	E_{fb}	Electrolito	Frecuencia (Hz)	Referencia
0% Single-crystal	----	2×10^{18}	-0.7 V vs. SCE	5.6 M NaOH	200	(Bolts & Wrighton, 1976)
7%	SC-PM	5×10^{21}	-0.15 V vs. SCE	1 N H_2SO_4	1000	(Kötz, Stucki, & Carcer, 1991)
4% 10% 16% 24%	SG-PM	$(4.2\text{-}6.2) \times 10^{20}$ $(3.1\text{-}7.8) \times 10^{20}$ $(3.5\text{-}5.2) \times 10^{20}$ 2.3×10^{20}	-----	-----	-----	(Terrier, Chatelon, & Roger, 1997)
“Highly Doped”	SG-PM	1.7×10^{20}	+0.10 – 0.06 * pH V vs Ag/AgCl	-----	-----	(Boschloo & Fitzmaurice, 1999)
2%	SC-PM	1×10^{21}	-----	-----	-----	(Thangaraju, 2002)
4%	magnetron sputtering	$(1\text{-}3) \times 10^{20}$	-----	-----	-----	(Huang, Pan, Chang, & Yau, 2004)

En cuanto al potencial de banda plana, llama la atención que los valores de los DSA1-4 difieren con los reportados en la literatura, hecho que también podría estar relacionado con el método de síntesis. Además se observa que E_b se desplaza hacia valores más positivos a medida que se incrementa la cantidad de dopante en el material de electrodo, comportamiento que ya había sido reportado con anterioridad (Boschloo & Fitzmaurice, 1999).

b) Ancho de banda prohibida (E_g)

Normalmente, la caracterización de semiconductores también implica la determinación del ancho de banda prohibida (E_g) mediante de reflectancia difusa. Este parámetro fue calculado extrapolando la parte lineal de la gráfica TAUC al eje de las abscisas, correspondiente a la energía expresada en eV (figura 6.8). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 6.4 y se observa que la presencia de Sb(III) induce una ligera disminución en el E_g ; además dichos valores son menores al 3.6 eV reportado para el SnO_2 (Batzill & Diebold, 2005). Este comportamiento puede relacionarse a la formación de una capa de TiO_2 ($E_g=3.2$ eV) entre el sustrato de titanio y el SnO_2 , producto del tratamiento térmico al que fueron sometidos, hecho que podría disminuir el E_g de los óxido de estaño (Berger, Monllor-Satoca, Jankulovska, Lana-Villarreal, & Gómez, 2012).

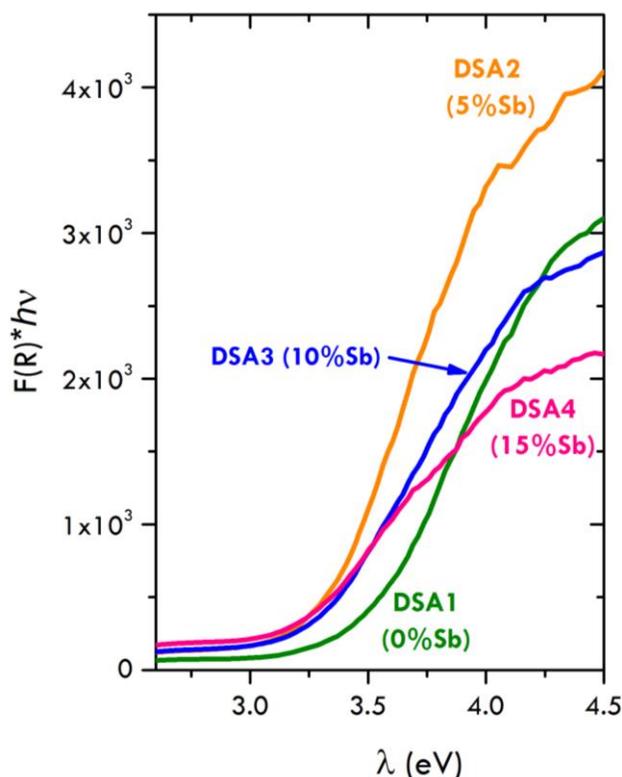


Figura 6.8: Gráfica TAUC para los DSA1-4 sintetizados por el método Pechini.

Tabla 6.4: Ancho de banda prohibida de los DSA1-4, determinada mediante reflectancia difusa.

Material de electrodo	E_g (eV)
Ancho de banda prohibida	
DSA1 (0%Sb)	3.40
DSA2 (5%Sb)	3.25
DSA3 (10%Sb)	3.20
DSA4 (15%Sb)	3.10

c) Diagrama de bandas de energía de los DSA1-4

La caracterización de semiconductores permitió establecer el diagrama de bandas que se muestra en la figura 6.9, considerando que el potencial de banda plana indica la posición del borde inferior de la banda de conducción. En general se observa que la incorporación del dopante al electrodo no modifica considerablemente la posición de la bandas.

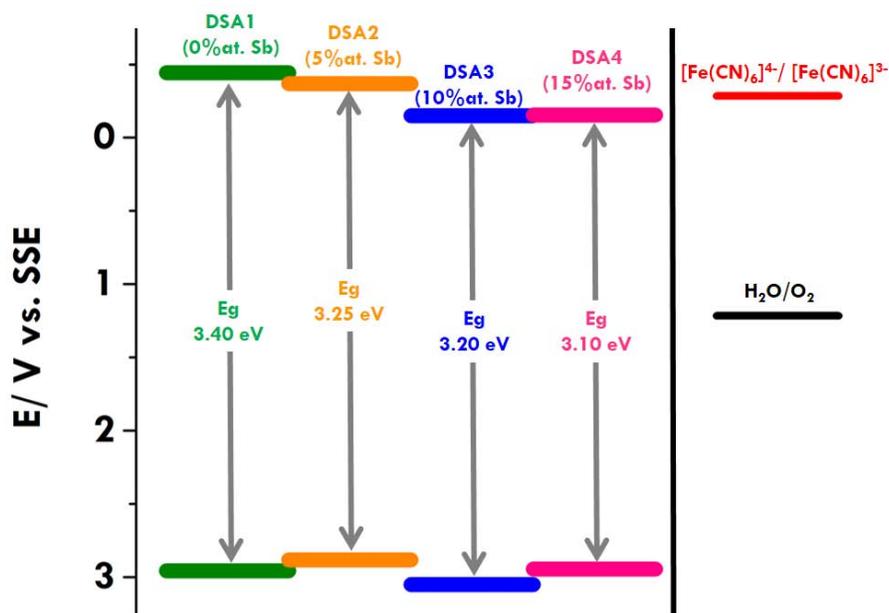


Figura 6.9: Diagrama de bandas de los DSA1-4 determinados en 0.42 M Na_2SO_4 , pH=11.

Con la información obtenida en la caracterización es posible determinar el nivel de F_{emi} , así como el espesor de la zona de agotamiento; sin embargo resultaría aventurado situar su posición debido a que se desconoce si se trata de un solo óxido o bien de una heterounión entre el óxido de estaño y el óxido de antimonio. Un análisis de TEM ayudaría a elucidar esta cuestión.

En la figura 6.9 también se indica el nivel de Fermi del par redox del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ que permitió caracterizar los DSA1-4, sin embargo su energía es muy diferente

a la requerida para la OER, por lo tanto se propone utilizar un par redox que requiera de una energía similar, como es el caso de la reacción indicada en la ecuación 6.1:



Ya determinada la capacidad catalítica de los DSA1-4 en sistemas modelo con rápida transferencia como es el caso de ion ferrocianuro o bien con una alta constante de velocidad de reacción como la N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina (RNO); se encontró que el DSA4 15%Sb) posee el mejor desempeño catalítico en la generación de radicales hidroxilo, además una densidad de donadores alta y la menor resistencia. Por esta razón fue seleccionado como el mejor material de electrodo que será evaluado en la degradación del colorante azul reactivo 19 contenido en un efluente textil industrial.

6.2 Efluente textil real: oxidación electroquímica del colorante azul reactivo 19.

Previo al proceso de degradación es importante mencionar el origen y la composición de este efluente textil industrial ya que son factores que juegan un papel determinante en la reacción de oxidación electroquímica.

6.2.1 Proceso de teñido

El efluente textil estudiado proviene del teñido de una tela de algodón que se realizó en el laboratorio de pruebas de la empresa DyStar México, el cual contiene al colorante azul reactivo 19, sales metálicas, sustancias auxiliares o aditivos que comúnmente se adicionan a nivel industrial con la finalidad de mejorar la calidad del proceso, es decir obtener telas de color homogéneo, así como incrementar la eficiencia en la fijación. Cabe mencionar que estos compuestos varían dependiendo del tipo de colorante; en la tabla 6.5 se presenta la composición de la solución de teñido, así como la función que desempeña cada sustancia o agente auxiliar.

Considerando los compuestos y la composición que se indica en la tabla 6.5, el proceso de teñido consiste en incrementar la temperatura 1°C por minuto hasta alcanzar 60°C, esta temperatura se mantiene durante una hora; bajo agitación constante del contenedor (50rpm). En la figura 6.11 se presenta el lienzo de algodón antes y después del teñido, así como una imagen del efluente obtenido. A nivel industrial, en la etapa final de teñido la fibra de algodón recibe varios lavados con el objetivo de remover todo el colorante que queda adsorbido sobre la superficie de la tela, este proceso se repite hasta observar que el agua de lavado no presente una coloración azul, sin embargo en el presente estudio, el efluente de los lavados no fue considerado.

Tabla 6.5: Composición del efluente textil

Cantidad	Componente	Función que desempeña en el proceso de teñido
3% 3000ppm	Azul reactivo 19	Forma un enlace covalente con la tela de algodón y la tiñe de color azul. El colorante adicionado depende del tono que se requiera y de la cantidad de tela en cuestión*
1g/L	Agente lubricante SERA LUBE	Promueve que toda la superficie de la tela quede expuesta a la solución, evitando la formación de pliegues que provocan teñidos deficientes.
1g/L	Agente secuestrante SERA QUEST	Forma complejos con los metales pesados que contiene el agua que será utilizada en el proceso de teñido; ya que de no ser removidos dichos iones metálicos provocan manchas en la tela
15g/L (0.14 M)	Na_2CO_3	Aumenta la alcalinidad del efluente favoreciéndose la unión covalente entre el grupo reactivo vinil sulfona y la fibra de algodón, así mismo evita la reacción de hidrólisis del colorante, tal como se muestra en el mecanismo de reacción de la figura 6.10.
60g/L (0.42 M)	Na_2SO_4	Promueve el proceso de agotamiento del colorante.

*Por cada kilogramo de tela que se desea teñir, se utilizan 30 g de colorante y 10L de agua

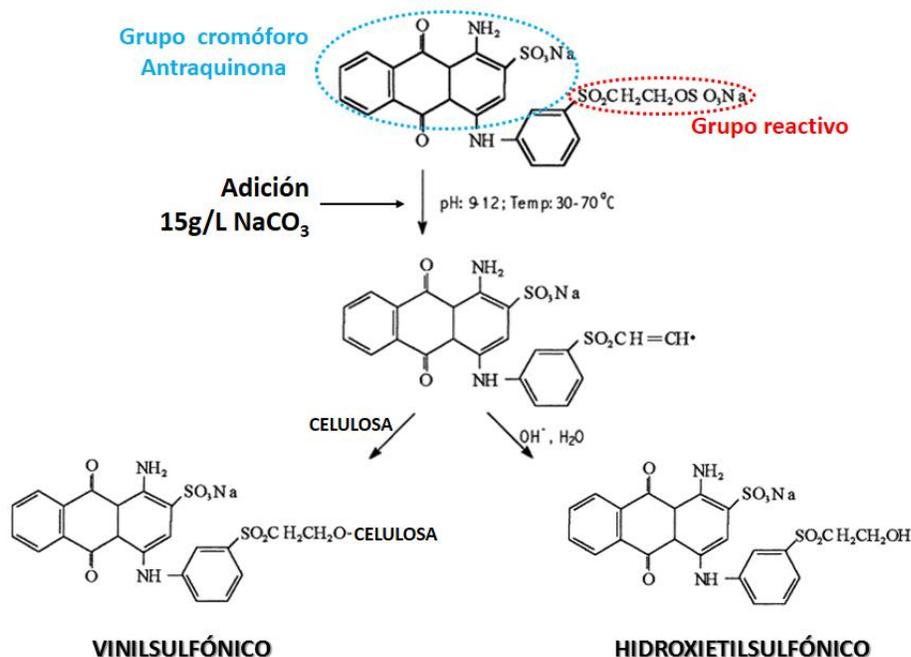


Figura 6.10: Representación de las reacciones de competencia que ocurren entre la forma reactiva e hidrolizada del colorante azul reactivo 19 (Pelegriani, Peralta-Zamora, Andrade, Reyes, & Durán, 1999)

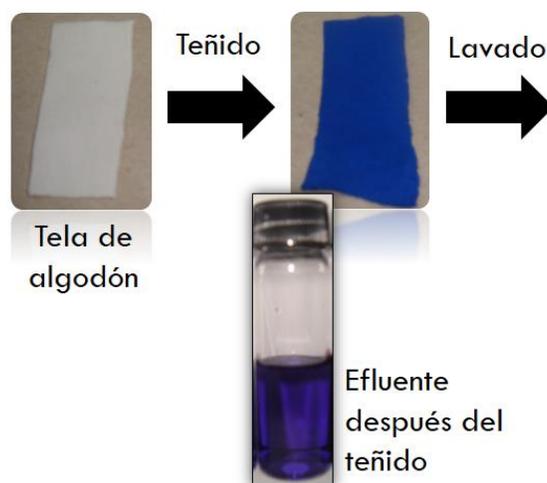


Figura 6.11: Proceso de teñido de una fibra de algodón con el colorante azul reactivo 19

6.2.2 Caracterización del efluente textil real que contiene al colorante azul reactivo 19

Al efluente resultante del proceso de teñido se le realizó un análisis de espectroscopia de UV-Visible. La figura 6.12 muestra tres máximos: 230, 482 y 592 nm, sin embargo sólo el último valor corresponde al máximo representativo del colorante azul reactivo 19. Cabe mencionar que el resto de los componentes (tabla 6.5) son incoloros por lo tanto ninguno presenta máximos dentro de este intervalo de longitudes de onda, por lo que no se pueden asociar a dichos máximo.

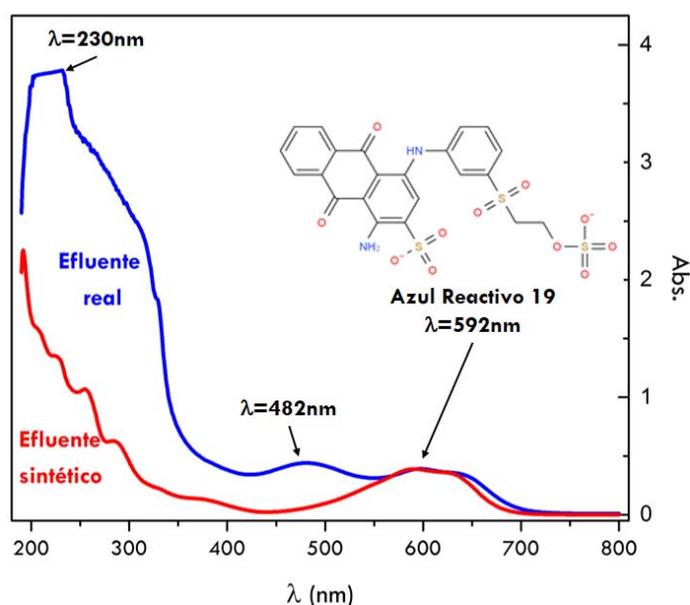


Figura 6.12: Efluente textil real y su espectro de adsorción.

Los máximos de absorción a 230 y 480 nm pueden estar relacionados con fragmentos de la molécula del colorante que pueden surgir durante el proceso de teñido debido al aumento en la temperatura; o bien a algunos compuestos propios de la fibra de algodón pudieron haberse incorporado a la solución. Además es importante mencionar que el agua utilizada durante el proceso de teñido fue suministrada por la red de agua potable del Estado de México y no recibió pretratamiento alguno.

Considerando el valor de absorbancia ($\lambda=592$ nm, Abs. 0.32) característico al AR19 de la figura 6.13 y la curva de calibración de la figura 6.13b construida a partir de medidas de absorbancia para diferentes concentraciones de colorante (figura 6.13a); es posible determinar la concentración en el efluente textil mediante la ecuación 6.2. Se estimó que la concentración del colorante en el efluente textil es de 28 ppm.

$$Abs. = 0.0138 * [AR19] - 0.0051 \quad 6.2$$

Donde Abs. representa la medida de absorbancia y [AR19] presenta la concentración del azul reactivo 19 en partes por millón (ppm).

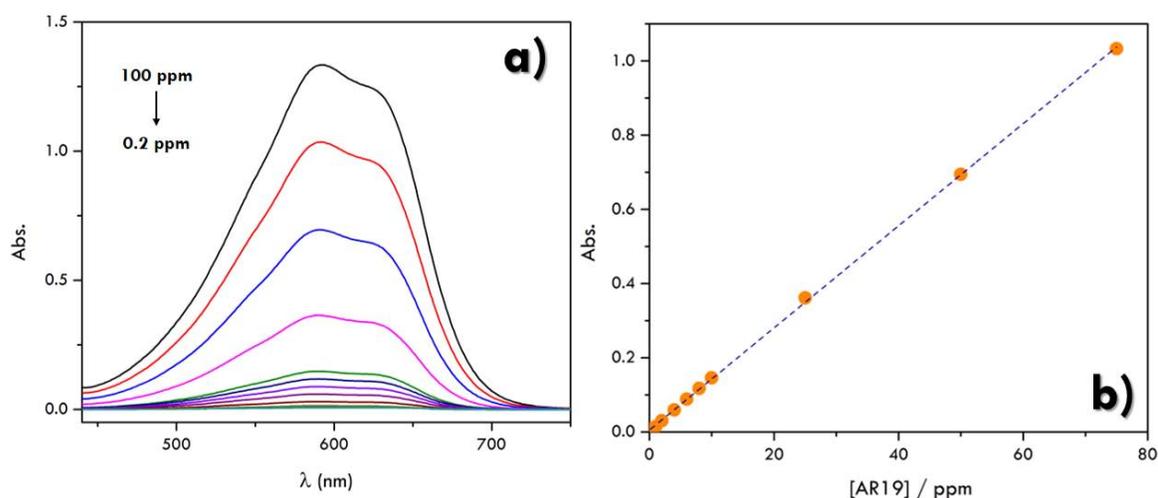


Figura 6.13: (a) Espectros de absorbancia obtenidos para diferentes concentraciones de colorante azul reactivo 19 y (b) curva de calibración.

Con esta concentración se preparó un efluente textil sintético, su espectro de absorción se muestra en la figura 6.12 (línea roja), se observa que el máximo asociado al AR19 coincide perfectamente con el efluente real, sin embargo se presentan diferencias significativas para longitudes de onda pequeñas, tal como se había mencionado anteriormente.

Cabe señalar que la concentración de AR19 que se determinó mediante medidas de absorbancia (28 ppm) difiere significativamente del valor esperado, ya que se ha reportado que la eficiencia de fijación de este tipo de colorantes es relativamente baja

que va del 75% hasta el 80% (Pelegrini, Peralta-Zamora, Andrade, Reyes, & Durán, 1999); y considerando que la concentración inicial del colorante es de 3000 ppm, se esperaría un valor cercano a 600 ppm. Es importante aclarar que el efluente estudiado corresponde a la solución que queda después del proceso de teñido y que parte del colorante queda absorbido y no reacciona covalentemente con la tela, es por esta razón que a nivel industrial se realizan procesos de lavado hasta obtener efluentes prácticamente incoloros, sin embargo en este caso dichos efluentes de lavado no fueron considerados.

Por otro lado, se determinó que el contenido de carbono orgánico total (COT) del efluente textil fue de 1455.3 ppm, sin embargo este valor resultó ser muy superior al que aporta cada uno de los componentes de acuerdo con su concentración inicial contenida en la tabla 6.5, tal como se muestra en la figura 6.14. Cabe aclarar que las sales inorgánicas adicionadas al efluente no contribuyen a esta medición.

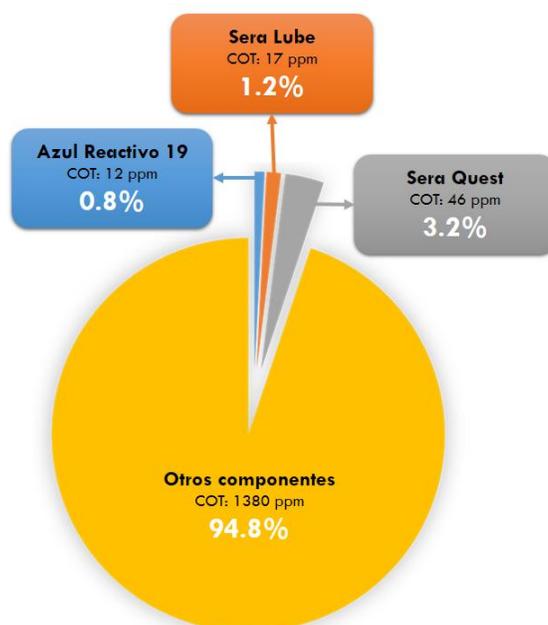


Figura 6.14: Contribución que cada componente del efluente textil aporta al carbono orgánico total.

Finalmente se empleó el DSA4 (15%at. Sb) en la degradación de 50 ml de un efluente textil real que contiene al colorante azul reactivo19 y demás aditivos empleados a nivel industrial, descritos anteriormente. Se aplicó una densidad de corriente de 5 mA/cm² durante 2 horas bajo agitación magnética constante y los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.15. Se observa que disminuye la concentración del AR19 sin embargo no se alcanza a abatir el color por completo, únicamente se registra una disminución cercana al 50%. Una menor disminución se aprecia para el carbono orgánico total. Este comportamiento indica que si bien se está llevando a cabo la oxidación indirecta no se produce la completa mineralización de la materia orgánica originalmente contenida en el efluente real. Por lo tanto, la producción de electroquímica de radicales OH es insuficiente

para abatir completamente el COT, es decir se requiere de un mayor tiempo de reacción o bien incrementar el área de los electrodos.

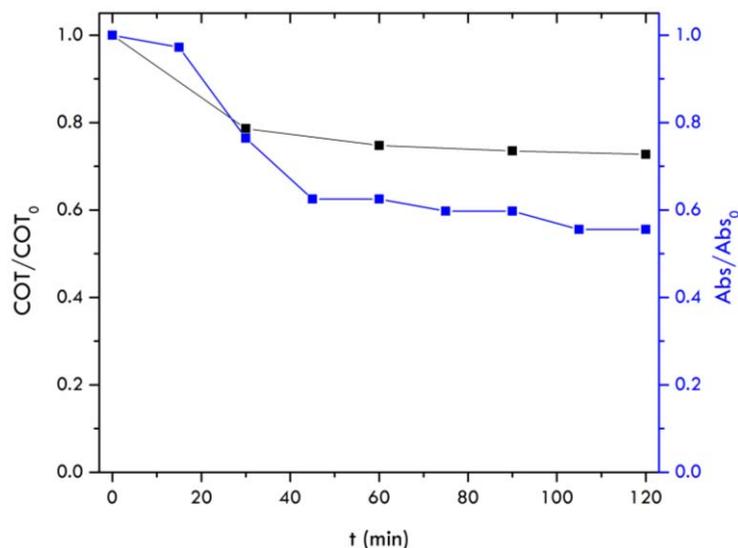


Figura 6.15: Disminución de la concentración del azul reactivo 19 y del COT en función del tiempo, utilizando el DSA4 (15%Sb) y aplicando una densidad de corriente de $5\text{mA}/\text{cm}^2$

Dado que el efluente textil real contiene demasiadas impurezas que dificultan el estudio de la oxidación del colorante azul reactivo 19 y demás agentes auxiliares adicionados a nivel industrial; trabajos futuros contemplan utilizar un efluente sintético que posee la misma composición que la mencionada en la tabla 6.5 y 28 ppm de AR19, tal como se indica en la figura 6.16. Esto con la finalidad de tener un mejor control sobre las condiciones experimentales y además conocer la influencia que tiene cada uno de los aditivos en la reacción de oxidación del colorante, ya que algunos componentes son tensoactivos que pudieran absorberse químicamente sobre la superficie del electrodo. De esta manera se podría evaluar con certeza las propiedades catalíticas de los óxidos metálicos.

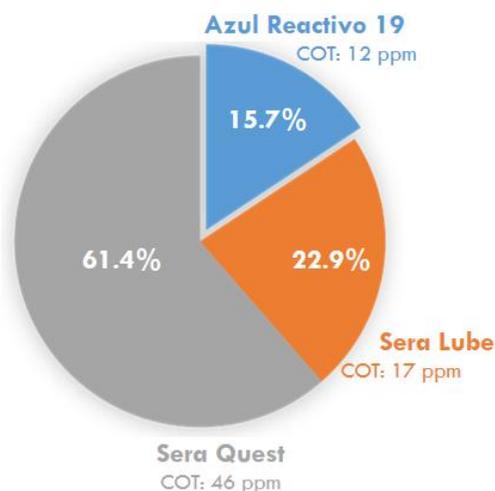


Figura 6.16: Carbono Orgánico Total que aporta cada componente del efluente textil sintético.

Capítulo 7 Conclusiones

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización electroquímica y evaluación electrocatalítica de una familia de óxido de estaño con diferente cantidad de Sb(III), para su uso como ánodos en la reacción de oxidación de compuestos orgánicos, específicamente de colorantes textiles.

Con respecto a la síntesis, la modificación del método Pechini propuesto por (Rodrigues & Olivi, 2003) permitió eliminar la fase segregada de Sb_2O_4 y obtener sólo la correspondiente al óxido de estaño. Dicha modificación consiste en el incremento de la temperatura de $60^\circ C$ hasta $90^\circ C$, que se efectúa después de que los precursores de Sn(II) y Sb(III) se mezclan en las diferentes relaciones molares y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización, en lugar de realizarla cuando el precursor de Sn(II) y Sb(III) están aislados.

El efecto del dopante sobre la morfología y la microestructura del óxido de estaño se evaluó mediante DRX y SEM. Los parámetros de red disminuyen como consecuencia de la sustitución del Sb^{5+} (de menor radio iónico) por Sn^{4+} en la red cristalina, así mismo el Sb(III) induce una disminución del tamaño del cristal debido a su preferencia por las zonas más externas que limitan el crecimiento del cristal.

Si bien no se realizó un estudio de XPS que permita determinar con exactitud el estado de oxidación del antimonio en los DSA2-4, una caracterización típica de semiconductores puso en evidencia la coexistencia de Sb^{5+} y Sb^{3+} , ya que la densidad de donadores no se incrementa de manera lineal con el contenido de Sb(III) en el material de electrodo debido a que el primero actúa como un sitio donador, mientras que el segundo actúa como aceptor. De esta manera se puede asegurar los iones de antimonio contenidos en el DSA2 (5%at. Sb) presentan preferentemente un estado de oxidación $5+$, mientras que en los DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb) contienen Sb^{5+} y Sb^{3+} . Además el dopante desplaza el potencial de banda plana hacia potenciales más positivos, pero no presenta efectos considerables en el ancho de banda prohibida.

Adicionalmente se demostró mediante un estudio de EIS, que el estado de oxidación de los iones de antimonio también impacta en la conductividad, ya que la presencia de Sb^{5+} induce una mayor disminución en la resistencia del material de electrodo, tal como sucede en el DSA2 (5%at. Sb). En contraste, el valor de la resistencia permanece casi constante en el DSA3 (10%at. Sb) y DSA4 (15%at. Sb), donde están presentes las especies de Sb^{5+} y Sb^{3+} y este valor parece ser independiente de la cantidad de dopante, sin embargo se

requiere el estudio de un electrodo con una mayor concentración del dopante para poder afirmarlo.

Este tipo de materiales necesitan de un proceso de activación de la superficie del electrodo en medio ácido (1M H₂SO₄). Los DSA1-4 requieren de un menor número de ciclos en comparación con los reportados en la literatura, esto debido a que el método Pechini favorece la formación de óxidos estequiométricos. En este mismo electrolito se determinó la pendiente de Tafel y cabe mencionar que se utilizó el método propuesto por (Shub & Reznik, 1985) para eliminar la contribución de la caída óhmica debida a la OER, así como a la resistencia asociada a cada material de electrodo; se determinó que a medida que se incrementa la cantidad de dopante disminuye este parámetro sin llegar a ser de 120mV/década.

La evaluación de los DSA1-4 como materiales de electrodo se llevó a cabo utilizando un par electroactivo de respuesta conocida y rápida transferencia de carga, como es el [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻. Se determinó que a medida que se incrementa la cantidad de Sb(III) se mejora la reversibilidad, la eficiencia de la reacción expresada en términos de I_{pc}/I_{pa} y el área electroactiva, resultando ser casi el doble del área geométrica para el DSA4 (15%at. Sb), sin embargo también se incrementa la corriente capacitiva. Entonces en este caso específico, la respuesta electroquímica está determinada por la cantidad de dopante, independientemente del estado de oxidación, debido a que una concentración superior al 10%at. Sb favorece la transferencia de carga del [Fe(CN)₆]⁴⁻/[Fe(CN)₆]³⁻ (DSA3 y DSA4); mientras que el incremento en la conductividad que produce el Sb⁵⁺ es insuficiente para mejorar la respuesta redox, tal como sucede en el DSA1 (5%at. Sb). Cabe aclarar que este estudio se llevó a cabo sin considerar los efectos de caída óhmica, por lo que se requiere realizar nuevamente el estudio considerando dicho parámetro para confirmar esta hipótesis.

La capacidad oxidante de los DSA1-4 está determinada por la cantidad de radicales hidroxilo que se puedan generar sobre la superficie del electrodo. Para evaluar esta propiedad se utilizó como atrapador a la molécula N,N-Dimetil-p-4-nitrosoanilina y se determinó que a medida que aumenta el contenido de dopante, se incrementa la cantidad de [•]OH generados electroquímicamente, sin embargo la eficiencia de corriente de la reacción de oxidación de RNO (expresada como $Q_{\cdot OH}/Q_t$) disminuye. Este comportamiento indica que a bajas concentraciones de dopante, es decir cuando predomina el Sb⁵⁺, el mecanismo de la OER favorece la fisisorción de radicales hidroxilo; mientras que para altas concentraciones de dopante (coexistencia de Sb⁵⁺ y Sb³⁺), este mecanismo cambia y predomina la quimisorción de dichos radicales, convirtiendo al DSA4 (15%at. Sb) en un electrodo activo para la reacción de oxidación del agua; hecho que quizá este asociado con la formación de una capa de óxido de antimonio que recubre a los cristales de óxido de estaño. Aquí también vale la pena mencionar que este estudio se realizó sin considerar los efectos de caída óhmica, los cuales pueden llegar a modificar el comportamiento de estos materiales de electrodo al aplicarles pulsos de potencial constante para efectuar la reacción de oxidación del RNO.

Finalmente la caracterización electroquímica, así como la evaluación de la capacidad oxidante realizada con moléculas modelo permitió seleccionar al DSA4 (15%at. Sb) como mejor material anódico; el cual fue utilizado en la degradación del azul reactivo 19 en un efluente textil real que además contiene aditivos, tensoactivos y demás sales inorgánicas adicionadas para incrementar la fijación del color. Cabe destacar que el colorante tiene una aportación mínima al carbono orgánico total (12ppm) del efluente y se desconoce la naturaleza de la mayoría de los compuestos que constituyen al COT (1380 ppm). Para un tiempo de electrólisis de 2 horas a una densidad de corriente de 5 mA/cm² no se removió por completo el color y tampoco se alcanzó la completa mineralización, esto debido al gran contenido de COT y a la complejidad del efluente textil utilizado en la degradación.

Además es necesario llevar a cabo un estudio sistemático que permita determinar las mejores condiciones de operación tales como densidad de corriente, el tiempo de electrólisis, mejorar la relación área/volumen del sistema electroquímico, así como la hidrodinámica que permita aprovechar eficientemente los radicales hidroxilo generados sobre la superficie del SnO₂-Sb_xO_y. Este es un importante aspecto a considerar en el desarrollo las nuevas tecnologías enfocadas a la mineralización electroquímica de efluentes textiles reales.

Capítulo 8 Bibliografía

- Ammar, A., Darwish, S., Khalil, M. W., & El-Taher, S. (1989). A review on the electrochemistry of tin. *Materials Chemistry and Physics*, 21, 1-47.
- An, H., Cui, H., Zhang, W., Zhai, J., Qian, Y., Xie, X., & Li, Q. (2012). Fabrication and electrochemical treatment application of a microstructured TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ anode in the degradation of C.I. Reactive Blue 194 (RB 194). *Chemical Engineering Journal*, 209, 86-93.
- An, H., Li, Q., Tao, D., Cui, H., Xu, X., Ding, L., Zhai, J. (2011). The synthesis and characterization of Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes: The influence of morphology caused by different electrochemical deposition time. *Applied Surface Science*, 258, 218-224.
- Andrade, L. S., Ruotolo, L. A., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2007). On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. *Chemosphere*, 66, 2035-2043.
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical method fundamentals and applications*. New York : John Wiley & Sons.
- Batzill, M., & Diebold, U. (2005). The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*, 79, 47-154.
- Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T., & Gómez, R. (2012). The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes. *ChemPhysChem*, 13, 2824-2875.
- Bernardi, M. I., Barrado, C. M., Soledade, L. E., Leite, E. R., Longo, E., & Varela, J. A. (2002). Influence of heat treatment on the optical properties of SnO₂:Sb thin films deposited by dip coating using aqueous solution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 13(7), 403-408.
- Bernardi, M. I., Feitosa, C. A., Paskocimas, C. A., Longo, E., & Paiva-Santos, C. O. (2009). Development of metal oxide nanoparticles by soft chemical method. *Ceramics International*, 35, 463-466.
- Bernardi, M. I., Leite, E. R., Longo, E., Conceição, M. M., & Souza, A. G. (2004). Development of SnO₂/Sb-based ceramic pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75, 481-486.
- Besso, M. M. (19 de Octubre de 1965). *USA Patente n° 3 213 120*.
- Bolts, J. M., & Wrlghton, M. S. (1976). Correlation of Photocurrent-Voltage Curves with Flat-Band Potential for Stable Photoelectrodes for the Photoelectrolysis of Water. *The Journal of Physical Chemistry*, 80(24), 2641-2645.
- Boschloo, G., & Fitzmaurice, D. (1999). Spectroelectrochemistry of highly doped nanostructured Tin Dioxide electrodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 3093-3098.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.

- Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chemical Reviews*, 109, 6570–663.
- Cañizares, P., Hernández, M., Rodrigo, M. A., Saez, C., Barrera, C. E., & Roa, G. (2009). Electrooxidation of brown-colored molasses wastewater. Effect of the electrolyte salt on the process efficiency. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 1298–1301.
- Carneiro, P. A., Boralle, N., Stradiotto, N. R., Furlan, M., & Zanoni, M. V. (2004). Decolourization of anthraquinone reactive dye by electrochemical reduction on reticulated glassy carbon electrode. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 15(4), 587-594.
- Chai, S., Zhao, G., Li, P., Lei, Y., Zhang, Y., & Li, D. (2011). Novel Sieve-Like SnO₂/TiO₂ Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater. *Journal of Physical Chemistry C*, 37, 18261–18269.
- Chaiyont, R., Badoe, C., Ponce de León, C., Nava, J. L., Recio, F. J., Sirés, I., C. Walsh, F. (2013). Decolorization of Methyl Orange Dye at IrO₂- SnO₂-Sb₂O₅ Coated Titanium Anodes. *Chemical Engineering & Technology*, 36(1), 123–129.
- Champagne, P. P., Nesheim, M., & Ramsay, J. A. (2010). Effect of a non-ionic surfactant: Merspol, on dye decolorization of Reactive Blue 19 by laccase. *Enzyme and Microbial Technology*, 46(2), 147-152.
- Chen, X., Gao, F., & Chen, G. (2005). Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 185–191.
- Chen, Y., Hong, L., Xue, H., Han, W., Wang, L., Sun, X., & Li, J. (2010). Preparation and characterization of TiO₂-NTs/SnO₂-Sb electrodes by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 648(2), 119–127.
- Chih-Hsuan, H., Luke, C., & Chen-Lu, Y. (2011). Electrochemical Decomposition of Reactive Blue 19. *Environmental Engineering Science*, 28(1), 53-61.
- Chu, W., & Ma, C. W. (2000). Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. *Water Research*, 34(12), 3153- 3160.
- Cominellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, 39(1), 1857-1862.
- Cominellis, C., & Chen, G. (2010). *Electrochemistry for the Environment*. New York : Springer.
- Cominellis, C., & Vercesi, G. P. (1991). Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 136–142.
- Cominellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poullos, I., & Mantzavinos, D. (2008). Perspective Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 83, 769–776.
- Correa-Lozano, B., C., C., & De Battisti., A. (1996). Physicochemical properties of SnO₂-Sb₂O₅ films prepared by the spray pyrolysis technique. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(1), 203-207.

- Correa-Lozano, B., Comninellis, C., & De Battisti, A. (1997). Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes prepared by the spray pyrolysis technique. *Journal of Applied Electrochemistry*(26), 683-688.
- Correa-Lozano, B., Comninellis, C., & De Battisti, A. (1997). Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 970-974.
- Cui, X., Zhao, G., Lei, Y., Li, H., Li, P., & Liu, M. (2009). Novel vertically aligned TiO₂ nanotubes embedded with Sb-doped SnO₂ electrode with high oxygen evolution potential and long service time. *Materials Chemistry and Physics*, 113(1), 314–321.
- Cui, Y., Li, X., & Chen, G. (2009). Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Research*, 43(7), 1968–1976.
- Degaki, A. H., Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., N., B., & Biaggio, S. R. (2014). Effect of Specific Active Chlorine Species and Temperature on the Electrochemical Degradation of the Reactive Blue 19 Dye Using a Boron-Doped Diamond or DSA Anode in a Flow Reactor. *Electrocatalysis*, 5, 8–15.
- Diez, L., Livertoux, M. H., Stark, A. A., Wellman-Rousseau, M., & Leroy, P. (2001). High performance liquid chromatographic assay of hydroxyl free radical using salicylic acid hydroxylation during in vitro experiments involving thiols. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 763(1-2), 185-193.
- Ding, H., Feng, Y., & Liu, J. (2007). Preparation and properties of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ electrodes by electrodeposition. *Materials Letters*, 61, 4920–4923.
- Duan, T., Wen, Q., Chen, Y., Zhou, Y., & Duan, Y. (2014). Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets. *Journal of Hazardous Materials*, 280, 304-314.
- Duan, Y., Wen, Q., Chen, Y., Duan, T., & Zhou, Y. (2014). Preparation and characterization of TiN-doped Ti/SnO₂-Sb electrode by dip coating for Orange II decolorization. *Applied Surface Science*, 320(30), 746–755.
- Duverneuil, P., Maury, F., Pebere, N., Senocq, F., & Vergnes, H. (2002). Chemical vapor deposition of SnO₂ coatings on Ti plates for the. *Surface and Coatings Technology*, 151-152, 9–13.
- Feng, Y., Cui, Y., Logan, B., & Liu, Z. (2008). Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol. *Chemosphere*, 70, 1629–1636.
- Fóti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., & Haenni, W. (1999). Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2, 228–230.
- Fryda, M., Matthée, T., Mulcahy, S., Höfer, M., Schäfer, L., & Tröster, I. (2003). Applications of DIACHEM electrodes in electrolytic water treatment. *The Electrochemical Society Interface*, 12, 40–44.
- García Osorio, D. A., & Miranda-Hernández, M. (2015). Oxidación del Azul Reactivo 19 contenido en un efluente textil real utilizando ánodos de SnO₂ con diferente cantidad de Sb. *Memorias en extenso del XXX Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 8th Meeting*

- of *The Mexican Section of The Electrochemical Society* (págs. 1-13). Boca del Río, Veracruz: Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- Gemeay, A. H., El-Ghrabawy, G. R., & Zaki, A. B. (2007). Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media. *Dyes Pigments*, 73(1), 90-97.
- Goncalves, I. C., Santos, W. T., Franco, D. V., & Da Silva, L. M. (2014). Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell. *Electrochimica Acta*, 121, 1-14.
- González-Velasco, J. (2010). *Fotoelectroquímica de semiconductores: su aplicación a la conversión y almacenamiento de energía solar*. Barcelona, España: Reverté.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., & Robinson, J. (1993). *Instrumental methods in electrochemistry*. Chichester, England: Ellis Horwood.
- Grimm, J., Bessarabov, D., Maier, W., Storck, S., & Sanderson, R. (1998). Sol-gel film-preparation of novel electrodes for the electrocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Desalination*, 115, 295-302.
- Grzeta, B., Tkalcec, E., Goebbert, C., Takeda, M., Takahashi, M., Nomura, K., & Jaksic, M. (2002). Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 63(5), 765.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., & M., H. J. (2005). Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy*, 7, 1-9.
- Guzmán-Duque, F. L., Palma-Goyes, R. E., González, I., Peñuela, G., & Torres-Palma, R. A. (2014). Relationship between anode material, supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water. *Journal of Hazardous Materials*, 278, 221-226.
- Hernández, L. (2015 de 31 de Enero). *Electroquímica aplicada al análisis de compuestos y reacciones*. Obtenido de Conceptos básicos de electroquímica: http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/lhh345a/Electroanalecc1.pdf
- Ho, C. H., Chen, L., Ho, Y.-P., & Yang, C.-L. (2010). Oxidative decomposition of Reactive Blue C.I. 19 with sodium hypochlorite. *Environmental Engineering Science*, 27(1), 103-109.
- Huang, J. L., Pan, Y., Chang, J. Y., & Yau, B. S. (2004). Annealing effects on properties of antimony tin oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 184, 188-193.
- Ibarguen, C. A., Mosquera, A., Parra, R., Castro, M. S., & Rodríguez-Páez, J. E. (2007). Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route. *Materials Chemistry and Physics*, 101(2-3), 433-44.

- Jara, C. C., Salazar-Banda, G. R., Arratia, R. S., S., C. J., & Aguilera, M. I. (2011). Improving the stability of Sb doped Sn oxides electrode thermally synthesized by using an acid ionic liquid as solvent. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1253–1262.
- Jarzebski, Z. M., & P., M. J. (1976). Physical Properties of SnO₂ Materials. *Journal of the Electrochemical Society*, 199C.
- Jiang-Tao, K., Shao-Yuan, S., Xiu-Ping, Z., & Jin-Ren, N. (2007). Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1380–1386.
- Jow-Lay, H., Yi, P., Jia-Yuan, C., & Bao-Shun, Y. (2004). Annealing effects on properties of antimony tin oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 184, 188–193.
- Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2008). Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. *Electrochemistry Communications*(10), 607– 610.
- Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2009). The importance of electrode material in environmental electrochemistry Formation and reactivity of free hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 54, 2018–2023.
- Kittel, C. (2005). *Introducción a la Física del Estado Sólido*. John Wiley and Sons, Inc.
- Kojima, M., Kato, H., & Gatto, M. (1993). Optical and electrical properties of amorphous Sb-Sn-O thin films. *Philosophical Magazine B*, 68(2), 215-222.
- Kong, J., Shi, S., Zhu, X., & Ni, J. (2007). Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chloropheno. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1380–1386.
- Konopka, S. J., & McDuffie, B. (1970). Diffusion coefficients of ferri- and ferrocyanide ions in aqueous media, using twin-electrode thin-layer electrochemistry. *Analytical Chemistry*, 42(12), 1741-1746.
- Kötz, R., Stucki, S., & Carcer, B. (1991). Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 14-20.
- Krishnakumar, T., Jayaprakas, R., Pinna, N., Phani, A., Passacantando, M., & Santucci, S. (2009). Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70.
- Krstajic, N., & Trasatti, S. (1998). Cathodic behaviour of RuO₂-doped Ni/Co₃O₄ electrodes in alkaline solutions: hydrogen evolution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1291-1297.
- Kumar, S., Narayanan, T. S., Raman, S. G., & Seshadri, S. K. (589–597). Thermal oxidation of CP Ti - An electrochemical and structural characterization. *Materials Characterization*, 61, 2010.
- Lee, Y. H., & Pavlostathis, S. G. (2004). Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Research*, 38, 838-1852.

- Li, S., Wang, W., Zeng, X., & Ma, X. (2014). Electro-catalytic degradation mechanism of nitenpyram in synthetic wastewater using Ti-based SnO₂-Sb with rare earth-doped anode. *Desalination and Water Treatment*, 1-14.
- Li, X. Y., Cui, Y. H., Feng, Y. J., Xie, Z. M., & Gu, J. D. (2005). Reaction pathways and mechanism of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Research*, 39(10), 1972–1981.
- Lipp, L., & Pletcher, D. (1997). The preparation and characterization of tin dioxide coated titanium electrodes. *Electrochimica Acta*, 42(7), 1091-1099.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., & Mansilla, H. (2002). Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catalysis Today*, 76, 235-246.
- López Morales, F., Castillo, P., García, M. A., Zayas, T., & Salgado, L. (2013). Synthesis of SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%) anodes at different calcination temperatures and its effect on phenol electrooxidation process. *ECS Transactions*, 47(1), 35-44.
- López-Morales, F. L., Zayas, T., Contreras, O. E., & Salgado, L. (2013). Effect of Sn precursor on the synthesis of SnO₂ and Sb-doped SnO₂ particles via polymeric precursor method. *Frontiers of Materials Science*, 7(4), 387–395.
- López-Morales, F., Castillo, P., García, M. A., Zayas, T., & Salgado, L. (2013). Synthesis of SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%) Anodes at Different Calcination Temperatures and its Effect on Phenol Electrooxidation Process. *ECS Transactions*, 47(1), 35-44.
- Marcel, C., Hegde, M., Rougier, A., Maugy, C., Guéry, C., & Tarascon, J.-M. (2001). Electrochromic properties of antimony tin oxide (ATO) thin films synthesized by pulsed laser deposition. *Electrochimica Acta*, 2097–2104.
- Melo, D. S., Santos, M. R., Santos, I. M., Soledade, L. E., Bernardi, M., Longo, E., & Souza, A. G. (2007). Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87(3), 697–701.
- Montanaro, D., & Petrucci, E. (138-144). Electrochemical treatment of Remazol Brilliant Blue on a boron-doped diamond electrode. *Chemical Engineering Journal*, 153(1-3), 2009.
- Montilla, F. (2003). Fabricación y caracterización de nuevos materiales electrónicos para la transformación-eliminación de compuestos aromáticos en disolución acuosa. *Tesis de Doctorado de la Facultad de Ciencias*. España: Universidad de Alicante.
- Montilla, F., Morallón, E., & Vázquez, J. L. (2005). Evaluation of the electrocatalytic activity of antimony-doped tin dioxide anodes toward the oxidation of phenol in aqueous solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(10), B421-B427.
- Montilla, F., Morallón, E., Battisti, A. D., & Vázquez, J. L. (2004). Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. Part 1: electrochemical characterization. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 5036-5043.

- Mosquera, A., & Rodríguez-Paez, J. (2008). Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 47(5), 278-286.
- Moussavi, G., & Mahmoudi, M. (2009). Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 806-812.
- Naghavi, N., Marcel, C., Dupont, L., Leriche, J. B., & Tarascon, J. M. (2003). On the electrochromic properties of antimony-tin oxide thin films deposited by pulsed laser deposition. *Solid State Ionics*, 156, 463-474.
- Ni, Q., Kirk, D. W., & Thorpe, S. J. (2013). A Quantitative Study of Hydroxyl Radical Production on a Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Anode. *ECS Transactions*, 53(13), 1-7.
- Ni, Q., Kirk, D., & J., T. S. (2015). Characterization of the Mixed Oxide Layer Structure of the Ti/SnO₂-Sb₂O₅ Anode by Photoelectron Spectroscopy and Impedance Spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), H40-H46.
- Ovenston, A., Sprínceaña, D., Walls, J. R., & Caldararu, M. (1994). Effect of frequency on the electrical characteristics of tin-antimony-oxide mixtures. *Journal of Materials Science*, 29, 4946-4952.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. *Chemical Review*, 109, 6541-6569.
- Patterson, A. L. (1939). The Scherrer formula for X-Ray particle size determination. *Physical Review*, 10, 978-982.
- Pechini, M. (11 de Julio de 1967). *USA Patente n° 3 330 697*.
- Pelegrini, R., Peralta-Zamora, P., Andrade, A. R., Reyes, J., & Durán, N. (1999). Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 22, 83-90.
- Peralta, E., Roa, G., Hernandez-Servin, J. A., Romero, R., Balderas, P., & Natividad, R. (2014). Hydroxyl Radicals quantification by UV spectrophotometry. *Electrochimica Acta*, 129, 137-141.
- Petrucci, E., & Montanaro, D. (2011). Anodic oxidation of a simulated effluent containing reactive blue 19 on a boron-doped diamond electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 174, 612-618.
- Poyatos, J. M., Muñoz, M. M., Almecija, M. C., Torres, J. C., Hontoria, E., & F., O. (7 de Abril de 2010). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 205(1), 187-204.
- Rajkumar, D., Song, B., & Kim, J. (2007). Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes Pigments*, 72(1), 1-7.
- Rezaee, A., Ghaneian, M., Hashemian, S., Moussavi, G., Khavanin, A., & Ghanizadeh, G. (2008). Decolorization of Reactive Blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ process. *Journal of Applied Sciences*, 8, 1108-1112.

- Río, A. I., Fernández, J., Molina, J., Bonastre, J., & Cases, F. (2010). On the behavior of doped SnO₂ anodes stabilized with platinum in the electrochemical degradation of reactive dyes. *Electrochimica Acta*(55), 7282–7289.
- Rodrigues, E., & Olivi, P. (2003). Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64, 1105–1112.
- Rumyantseva, M. N., Safonova, O. V., Boulova, M. N., Ryabova, L. I., & Gaskov, A. M. (2003). Dopants in nanocrystalline tin dioxide. *Russian Chemical Bulletin*, 52(6), 1217-1238.
- Sala, M., & Gutiérrez-Bouzán, M. C. (2014). Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale. *Journal of Cleaner Production journal*, 65, 458-464.
- Samson, S., & Fonstad, C. (1971). Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals. *Journal of Applied Physics*, 42, 2111.
- Santos, D., Lopes, A., Pacheco, M. J., Gomes, A., & Ciríaco, L. (2014). The oxygen evolution reaction at Sn-Sb oxide anodes: influence of the oxide preparation mode. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(9), H564-H572.
- Santos, I. D., Afonso, J. C., & Dutra, A. J. (2009). Influência da temperatura de calcinação na resistência à corrosão do eletrodo de Ti/SnO₂-Sb para eletrooxidação de fenóis em meio de cloreto. *Revista Matéria*, 14(3), 1015 – 1027.
- Santos, I. D., Gabriel, S. B., Afonso, J. C., & Dutra, A. J. (2011). Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode by Pechini's method for phenol oxidation. *Materials Research*, 14(3), 408-416.
- Senguttuvan, T. D., & Malhotra, L. K. (1996). Sol-gel deposition of pure and antimony doped tin dioxide thin films by non alkoxide precursors. *Thin Solid Films*, 298, 22-28.
- Shao, D., Li, X., Xu, H., & Yan, W. (2014). An improved -stable Ti/Sb-SnO₂ electrode with high performance in electrochemical oxidation process. *RSC Advances*, 4, 21230-21237.
- Sharma, S., Volosin, A. M., Schmitt, D., & Seo, D. K. (2013). Preparation and electrochemical properties of nanoporous transparent antimony-doped tin oxide (ATO) coatings. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 699–706.
- Shestakova, M., Bonete, P., Gómez, R., Sillanpää, M., & Tang, W. Z. (2014). Novel Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes for water electrolysis and electrocatalytic oxidation of organics. *Electrochimica Acta*, 120, 302–307.
- Shub, D. M., & Reznik, M. F. (1985). Method for estimating ohmic errors and correcting the polarization curves of metal-oxide anodes. *Elektrokhimiya*, 21, 937–941.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 8336–8367.

- Sogaard, E. (2014). *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water*. (Primera Edición ed.). Elsevier.
- Stern, M., & Geary, A. L. (1957). Electrochemical polarization. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 104(1), 56-63.
- Stucki, S., Kötzt, R., Carcer, B., & Suter, W. (1991). Electrochemical waste-water treatment using high overvoltage anodes II: anode performance and application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21, 99–104.
- Tai, L. W., & Lessing, P. A. (1992). Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. *Journal of Materials Research*, 7(2), 502-509.
- Terrier, C., Chatelon, J., & Roger, J. (1997). Electrical and optical properties of Sb:SnO₂ thin films obtained by the sol-gel method. *Thin Solid Films*, 295, 95-100.
- Terrier, Chatelon, J. P., Berjoan, R., & Roger, J. (1995). Sb-doped SnO₂ transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique. *Thin Solid Films*, 263, 37-41.
- Thangaraju, B. (2002). Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor. *Thin Solid Films*, 402, 71–78.
- Torres, L. M., Gil, A. F., Galicia, L., & González, I. (1996). Understanding the difference between inner- and outer-sphere mechanism. *Journal of Chemical Education*, 3(8), 808-810.
- Trasatti, S. (1980). *Studies in physical and theoretical chemistry. Vol. 11. Electrodes of conductive metallic oxides. Part: A–B*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers.
- Trasatti, S. (2000). Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, 45, 2377–2385.
- University of Cambridge. (14 de Mayo de 2015). *The applied superconductivity and cryoscience group*. Obtenido de UV-vis Spectrometry: <http://www.msm.cam.ac.uk/ascg/characterisation/uvvis.php>
- Vicent, F., Morallón, E., Quijada, C., Vázquez, J. L., & Aldaz, A. (1998). Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 607-612.
- Walters, A., Santillo, D., & Johnston, P. (2005). *El tratamiento de textiles y sus repercusiones ambientales*. Laboratorio de Investigación de Greenpeace, Departamento de Ciencias Biológicas, Londres.
- Xu, H., Zhang, Q., Yan, W., & Chu, W. (2011). A composite Sb-doped SnO₂ electrode based on the TiO₂ nanotubes prepared by hydrothermal synthesis. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 6639 – 6652.
- Xu, L. K., & Scantlebury, J. D. (2003). A study on the deactivation of an IrO₂–Ta₂O₅ coated titanium anode. *Corrosion Science*, 45, 2729–2740.
- Yang, C. L., & McGarrahan, J. (2005). Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 40-47.
- Yao, P. (2011). Effects of Sb doping level on the properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis. *Desalination*, 267, 170-174.

- Yao, P., Chen, X., Wu, H., & Wang, D. (2008). Active Ti/SnO₂ anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition. *Surface & Coatings Technology*, 202, 3850–3855.
- Yao, Y., Jiao, L., Yu, N., Guo, F., & Chen, X. (2016). Comparison of electrocatalytic characterization of Ti/Sb-SnO₂ and Ti/F-PbO₂ electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 20, 353–359.
- Zanta, C. L., Michaud, P. A., Cominellis, C., Andrade, A. R., & Boodts, J. F. (2003). Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*(33), 1211–1215.
- Zhang, L., Xua, L., He, J., & Zhang, J. (2014). Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration. *Electrochimica Acta*, 117, 192– 201.
- Zhang, Y., & Mo, Y. (2014). Preparation of MnO₂ electrodes coated by Sb-doped SnO₂ and their effect on electrochemical performance for supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 142, 76-83.
- Zhang, Z., C., M., He, L., Huang, M., Yu, L., & Zhang, Y. (2014). Facile synthesis of ATO/MnO₂ core-shell architectures for electrochemical capacitive energy storage. *Ceramics International*, 40, 10309-10315.