



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“Ánodos dimensionalmente estables
a base de Sn, Sb, Gd y Ru para aplicaciones
en la degradación de compuestos orgánicos”**

TESIS

**Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias Químicas.**

Presenta:

I.Q. Francisco López Morales.

Asesor:

Dr. Leonardo Salgado Juárez

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. Antonio Campero Celis.

Secretario: Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé.

Vocal: Dr. Gabriel Trejo Córdoba.

Vocal: Dra. Patricia Balderas Hernández

Volcal: Dr. Leonardo Salgado Juárez

México, D.F. enero 2016



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00116

Matrícula: 210180553

ANODOS DIMENSIONALMENTE ESTABLES A BASE DE Sn, Sb, Gd y Ru PARA APLICACIONES EN LA DEGRADACION DE COMPUESTOS ORGANICOS

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 15 del mes de enero del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS
DR. RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ
DRA. PATRICIA BALDERAS HERNANDEZ
DR. GABRIEL TREJO CORDOBA
DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: FRANCISCO LOPEZ MORALES

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



Francisco Lopez Morales

FRANCISCO LOPEZ MORALES
ALUMNO

REVISÓ

[Signature]
LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]
DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]
DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

VOCAL

[Signature]
DR. RUPERTO LEONARDO SALGADO JUAREZ

VOCAL

CANCELADO
DRA. PATRICIA BALDERAS HERNANDEZ

VOCAL

[Signature]
DR. GABRIEL TREJO CORDOBA

SECRETARIO

[Signature]
DR. MANUEL EDUARDO PALOMAR PARDAVE

Resumen.

Esta investigación comprende el estudio de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) bajo la influencia de los dopantes Gd(0, 1, 2 y 3% molar) y/o Ru (0, 1, 2 y 3% molar) así como de la intercapa de RuO₂ entre Ti y la película de SnO₂-Sb(5%). Simultáneamente, fue analizado el efecto de la temperatura de calcinación en el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%). Las películas a base de Sn, Sb, Gd y/o Ru soportadas en Ti, fueron preparadas usando la técnica sol-gel llamada método del precursor polimérico o método Pechini. El estudio termogravimétrico y térmico diferencial de las soluciones precursoras determinó las condiciones óptimas de formación de óxidos metálicos y por consiguiente de las condiciones térmicas de preparación de las películas sobre titanio que conforman los ánodos de estudio. En una primera etapa los ánodos preparados fueron caracterizados: por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, energía dispersiva de rayos X, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y espectroscopía electrónica Auger. En la segunda etapa fueron caracterizados usando las técnicas electroquímicas: de potencial a circuito abierto, voltamperometría cíclica, determinación del factor de rugosidad, medidas de la pendiente de Tafel en la zona de la reacción de evolución de oxígeno y pruebas de vida a condiciones aceleradas. La tercera etapa comprendió el estudio de la actividad electrocatalítica de los ánodos en la oxidación de fenol, mediante el análisis de las soluciones electrolizadas por las técnicas de espectroscopía UV-Vis, carbono orgánico total y cromatografía líquida de alta eficiencia.

Los electrodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(X%) muestran diferencias en el comportamiento para cada una de las técnicas de caracterización señaladas en el párrafo anterior y estos cambios son inducidos por la introducción de Gd. La morfología de las películas con Gd tiende a ser rugosas y agrietadas. La difracción de rayos X muestra una sola fase tipo casiterita de SnO₂. Sb tiende a segregarse en la superficie conforme aumenta el contenido de Gd. Existe una disminución de la reacción de evolución de oxígeno conforme incrementa el contenido de Gd sin modificar el potencial de evolución de oxígeno. El factor de rugosidad disminuye para aquellos dopados con Gd. El tiempo de vida acelerada decrece conforme aumenta el contenido de Gd. Un mejor desempeño en la electrooxidación de las soluciones de fenol e intermediarios, tomando en cuenta el decrecimiento de la banda a $\lambda=270\text{nm}$ en su espectro UV-Vis, remoción de carbono orgánico total y de los niveles de la molécula de fenol, fue encontrado para el ánodo con Gd al 1%.

El estudio de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) a 500, 600 y 700°C muestra un efecto inducido por la temperatura de calcinación. La morfología de todas las películas es rugosa y se vuelven más agrietadas conforme aumenta la temperatura de calcinación. El volumen de celda unitaria de SnO₂ tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura de calcinación. Sb tiende a segregarse en la superficie para el ánodo a 700°C mientras que los ánodos a 500 y 600 presentan comportamientos similares. La reacción de evolución de oxígeno aumenta conforme disminuye la temperatura de calcinación y el potencial de inicio fue menos positivo para el ánodo a 500°C. El factor de rugosidad aumenta conforme aumenta la temperatura de calcinación. El tiempo de vida acelerada disminuye conforme aumenta la temperatura de calcinación. El ánodo a 600°C fue el ánodo que favorece una mayor electrooxidación tomando en consideración el decrecimiento de la banda a $\lambda=270\text{nm}$ en su espectro UV-Vis, la medición de los niveles remoción de carbono orgánico total y de remoción de la molécula de fenol e intermediarios.

La morfología en la superficie de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) es compacta y tiende a ser rugosa conforme aumenta el contenido de Ru y el de intercapa de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) muestra una superficie compacta con grietas aisladas. Solamente la fase de SnO₂ tipo casiterita fue encontrada para todas las muestras y el volumen de celda unitaria de SnO₂ disminuye conforme aumenta el contenido de Ru. La segregación superficial de Sb disminuye para los ánodos dopados con Ru. El potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno muestra fue similar para los ánodos dopados con Ru mientras que el ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) muestra una reacción de óxido-reducción proveniente de RuO₂, simultáneamente presenta un favorecimiento de la reacción de evolución de oxígeno. La pendiente de Tafel disminuye para aquellos dopados con Ru. El factor de rugosidad aumenta conforme aumenta el contenido de Ru. El tiempo de vida a condiciones aceleradas muestra que conforme aumenta el contenido de Ru aumenta la estabilidad del electrodo; el ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) presentó un tiempo prolongado de uso comparado a los ánodos dopados con Ru. Los ánodos dopados con Ru muestran ser eficaces en el abatimiento de la banda a $\lambda=270\text{nm}$ en su espectro UV-Vis, la medición de los niveles remoción de carbono orgánico total y de remoción de la molécula de fenol, presentando comportamientos similares los ánodos con Ru al 0 y 0.25%. El ánodo con Intercapa de RuO₂ presenta un pobre abatimiento de carbono orgánico total, de fenol y sus intermediarios.

Agradecimientos.

Al **Dr. Leonardo Salgado Juárez** por su paciencia, comprensión, motivación, y sobre todo, su gran ayuda en la realización de este trabajo de Tesis.

A la **Dra. Laura Galicia Luis** por su apoyo, consejos y la confianza que me ofreció durante la escritura de Tesis.

Al **Dr. Wencel de la Cruz Hernández** por su apoyo brindado para para la interpretación de los resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

A los miembros del comité: **Dra. Patricia Balderas Hernández, Dr. Antonio Campero Celis, Dr. Gabriel Trejo Córdoba, Dr. Leonardo Salgado Juárez y Dr. Manuel E. Palomar Pardavé** por dedicar parte de su tiempo en revisar y aportar sugerencias de este trabajo de Tesis.

A **mis padres y hermanos** por su valioso apoyo moral e incondicional afecto.

Al **consejo Nacional de ciencia y Tecnología (CONACYT)** por brindarme el apoyo económico.

Índice.

	Pág.
Introducción.....	1
CAPITULO 1.	
1. Antecedentes.....	3
CAPITULO 2.	
2. Hipótesis y objetivos.....	17
CAPITULO 3.	
3. Técnicas y procedimientos experimentales.....	20
CAPITULO 4.	
4. Resultados y discusiones.....	26
4.1. Estudio Termogravimétrico y térmico diferencial de soluciones precursoras.....	26
4.1.1. Soluciones precursoras que contienen un elemento metálico.....	26
4.1.2. Soluciones precursoras que contienen dos o más elementos metálicos.....	31
4.1.3. Conclusión.....	38
4.2. Influencia del contenido de Gd en Ti/SnO ₂ -Sb(5%).....	39
4.2.1. Caracterización físico-química.....	39
4.2.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).....	39
4.2.1.2. Difracción de rayos X (XRD).	42
4.2.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).....	45
4.2.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	46
4.2.2. Caracterización electroquímica.....	51
4.2.2.1. Voltamperometría cíclica.....	51
4.2.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).....	52
4.2.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.....	55
4.2.2.4. Pruebas de vida acelerada.....	58
4.2.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de fenol.....	60
4.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis.....	61
4.2.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).....	62
4.2.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	64
4.2.3.4. Conclusión.....	69
4.3. Influencia de la temperatura de calcinación en Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%).....	71
4.3.1. Caracterización físico-química.....	71
4.3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).....	71
4.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	74
4.3.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).....	76
4.3.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	77
4.3.2. Caracterización electroquímica.....	82
4.3.2.1. Voltamperometría cíclica.....	82

4.3.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).....	84
4.3.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.....	86
4.3.2.4. Pruebas de vida acelerada.....	88
4.3.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de fenol.....	90
4.3.3.1. Espectroscopia UV-Vis.....	90
4.3.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).....	92
4.3.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	94
4.3.3.4. Conclusión.....	97
4.4. Influencia del contenido de Ru en Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%).....	99
4.4.1. Caracterización físico-química.....	99
4.4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).....	99
4.4.1.2. Difracción de rayos X (XRD).....	103
4.4.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).....	106
4.4.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	107
4.4.2. Caracterización electroquímica.....	112
4.4.2.1. Voltamperometría cíclica.....	112
4.4.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).....	114
4.4.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.....	116
4.4.2.4. Pruebas de vida acelerada.....	116
4.4.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de fenol.....	118
4.4.3.1. Espectroscopia UV-Vis.....	118
4.4.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).....	119
4.4.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).....	120
4.4.3.4. Conclusión.....	124
CAPITULO 5.	
5. Conclusiones generales.....	125
CAPITULO 6.	
6. Perspectivas.....	126
CAPITULO 7.	
7. Bibliografía.....	127
CAPITULO 8.	
8. Apéndice.....	135

Índice de Figuras.	Pág.
Fig. 1.1. Esquema que representa los tipos de oxidación electroquímica. a) Oxidación directa, b) Oxidación vía intermediarios de la reacción de la evolución de oxígeno y c) Oxidación indirecta.	6
Fig. 1.2. Esquema del modelo de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre ánodos de óxidos metálicos	9
Fig. 1.3. Mecanismo de la oxidación electroquímica de fenol.	12
Fig. 1.4. Estructura del SnO ₂	13
Fig. 1.5. Reacciones químicas en el método de Pechini. a) quelación, b) esterificación	14
Fig. 3.1. Efecto de la relación CA/EG en la solución iniciadora en las propiedades del gel en el método de Pechini.	21
Fig. 4.1. Gráficas TGA-DTGA de las soluciones precursoras: a) Sn, b) Sb, c) Gd y d) Ru a una velocidad de calentamiento de 2°C en condiciones atmosféricas.	28
Fig. 4.2. Gráficas DTA de las soluciones precursoras Sn, Sb, Gd y Ru.	31
Fig. 4.3. Gráficas TGA-DTGA de las soluciones precursoras a) Sn-Sb(5%), b) Sn-Sb(5%)-Gd(2%) y c) Sn-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%) a una velocidad de calentamiento de 2°C en condiciones atmosféricas.	33
Fig. 4.4. Gráficas DTA de las soluciones precursoras Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru.	37
Fig. 4.5. Micrografías SEM obtenidas a 5000x de ampliación, variando el contenido de a) Gd(0%), b) Gd(1%), c) Gd(2%) y d) Gd(3%) calcinados a una temperatura de 600°C en condiciones atmosféricas.	40
Fig. 4.6. Espectros EDS correspondiente a las muestras a) Gd(0%), b) Gd(1%), c) Gd(2%) y d) Gd(3%) manteniendo Sn/Sb(5%) constante, a una amplificación de 1000 aumentos	41
Fig. 4.7. Difractogramas de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd al a)0%, b)1%, c)2% y d)3% molar.	43
Fig. 4.8. Estructura tipo casiterita del SnO ₂ , con sus principales planos cristalográficos.	44
Fig. 4.9. Espectros Auger en su forma derivada de las películas Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd al a)0%, b)1%, c)2% y d)3%.	46
Fig. 4.10. Espectros generales de XPS, con la inserción de los espectros de alta resolución de los picos Sn 3d y Gd 4d, de las muestras Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%, incisos a), b), c) y d), respectivamente.	47
Fig. 4.11. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O _{1s} + Sb 3d _{5/2} correspondiente a las muestras Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd: al a) 0, b) 1, C) 2 y d) 3%, molar.	48
Fig. 4.12. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico Sb 3d _{3/2} correspondiente a las muestras Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd: a) 0, b) 1, c) 2 y d) 3% molar.	49
Fig. 4.13. Voltamperogramas cíclicos de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% en	52

una solución Na ₂ SO ₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.	
Fig. 4.14. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de electrodos Ti/SnO ₂ -Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución de H ₂ SO ₄ 0.25 M a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.	53
Fig. 4.15. Voltamperometría cíclica para el electrodo Gd(0%) en una solución de Na ₂ SO ₄ 0.25M, entre 0.3-1.1 V. Voltamperometría diferencial con ΔE=0.1 V a una velocidad de 100 mV/s.	56
Fig. 4.16. Densidad de corriente en función de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de potencial 0.35±0.5V, para el ánodo con Gd al 0%.	57
Fig. 4.17. Variación de j _a e j _c en función de la velocidad de barrido de potencial (v) en diferentes intervalos de potencial para el ánodo con Gd al 0% en una solución de Na ₂ SO ₄ 0.25 M.	57
Fig. 4.18. Pruebas de vida acelerada (E vs t) realizadas al electrodo Ti/SnO ₂ -Sb donde se varia el contenido de Gd. H ₂ SO ₄ 1 M y j=20 mA/cm ² .	60
Fig. 4.19. Espectroscopia UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm): a) 0.5h, b) 1h, c) 2h y d) 3h con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb(5%) con diferente contenido de Gd: 0, 1, 2 y 3%. Densidad de corriente: 1.5 mA/cm ²	62
Fig. 4.20. Mineralización de fenol: a) remoción del TOC con respecto a TOC ₀ en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del TOC del sistema Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Electrólisis a corriente controlada, j= 1.5 mA/cm ² .	64
Fig. 4.21. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na ₂ SO ₄) sometidas a electrólisis (j=1.5mA/cm ²) con ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb(5%) con Gd al a) 0, b) 1, c) 2 y d) 3%. T _R (fenol)=229 s. Inserto en (a): ampliación del cromatograma con las 3 h de electrólisis.	66
Fig. 4.22. Mecanismo de reacción para la oxidación electroquímica de fenol.	67
Fig. 4.23. Curva de calibración de fenol	68
Fig. 4.24. Mineralización de fenol: a) remoción del fenol en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de la electrooxidación de fenol (100 ppm/0.25 M Na ₂ SO ₄) con ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Electrólisis a corriente controlada, j= 1.5 mA/cm ² .	69
Fig. 4.24. Micrografía SEM de ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizadas con diferentes temperaturas de calcinación: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C en condiciones atmosféricas. Ampliación: 1000x.	72
Fig. 4.25. Espectros EDS de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C.	73
Fig. 4.26. Espectros DRX del sistema Ti/SnO ₂ -Sb dopado con Gd(1%) y Ru(0.5%) calcinado a las temperaturas de 500, 600 y 700 °C, a), b) y c), respectivamente.	75
Fig. 4.27. Espectros Auger de los electrodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.	77
Fig. 4.28. Espectros XPS de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C. Los insertos	78

corresponden a los espectros de alta resolución de Sn3d y Gd4d	
Fig. 4.29. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O _{1s} correspondiente a los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.	79
Fig. 4.30. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O _{1s} correspondiente a los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.	80
Fig. 4.31. Esquema de la segregación superficial. a) Solución precursora que contiene los iones metálicos Sn Sb, Gd y Ru, b), c) y d) Representación de la estructura superficial de SnO ₂ -Sb-Gd-Ru conforme incrementa la temperatura de calcinación.	82
Fig. 4.32. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd-Ru preparados a 500, 600 y 700°C. Solución Na ₂ SO ₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.	83
Fig. 4.33. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd-Ru sintetizados con diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C. Solución de H ₂ SO ₄ 0.25 M.	86
Fig. 4.34. Electrodo Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 500°C en una solución de Na ₂ SO ₄ 0.25 M: a) Voltamperometría diferencial con ΔE=0.1 V a una velocidad de 100 mV/s, b) Pendiente para la corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido en el intervalo de potencial 0.35±0.5V y c) Variación de la densidad de corriente anódica (j _a) y catódica (j _c) en función de la velocidad de barrido de potencial (v).	87
Fig. 4.35. Pruebas de vida acelerada (E vs t) de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). Solución electrolítica: H ₂ SO ₄ 1 M y j=20 mA/cm ² .	89
Fig. 4.36. Espectros UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm/0.25 M de Na ₂ SO ₄) con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) a corriente controlada (1.5 mA/cm ²). Tiempos de electrólisis: a) 0.5h, b)1h, c)2h y d) 3h.	92
Fig. 4.37. a) Remoción del TOC con respecto a TOC ₀ en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del TOC. Electrólisis a corriente controlada (1.5 mA/cm ²) de una solución de 100 ppm de fenol/0.25 M Na ₂ SO ₄ con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C).	93
Fig. 4.38. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na ₂ SO ₄) sometidas a electrólisis a corriente constante (1.5 mA/cm ²) con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700°C. Inserto en a) y d): amplificación del cromatograma con 3 h de electrólisis.	95
Fig. 4.39. Degradación de fenol: a) Variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), sintetizados a diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C. b) cinética de orden n=1 para los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) y c) cinética de orden n= 0.5 para el ánodo de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparado a 700°C. j= 1.5 mA/cm ² .	97
Fig. 4.40. Micrografía SEM de ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) variando el contenido de Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5% y d) 0.75% y con la intercapa e) Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb(5%)-Gd(1%).	100

Temperatura de calcinación a 600°C en condiciones atmosféricas. Ampliación: 1000x.	
Fig. 4.41. Espectros EDS correspondiente a los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) variando el contenido de Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, d) 0.75% y de intercapa e) Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb(5%)-Gd(1%) a una ampliación de 1000 aumentos.	102
Fig. 4.42. Difractogramas de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, y d) 0.75% molar y e) Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	104
Fig. 4.43. Espectros Auger de las muestras Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%.	107
Fig. 4.44. Espectros generales de XPS del ánodo Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%. Los insertos corresponden a los espectros de alta resolución de los picos Sn 3d y Gd 4d.	108
Fig. 4.45. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O _{1s} + Sb 3d _{5/2} correspondiente al ánodo Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75% molar.	109
Fig. 4.46. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico Sb 3d _{3/2} correspondiente al ánodo Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%.	110
Fig. 4.47. Voltamperogramas de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru al 0, 0.25, 0.5, 0.75% y del electrodo con intercapa de RuO ₂ en una solución Na ₂ SO ₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.	113
Fig. 4.48. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopado con Ru: 0, 0.25, 0.5, 0.75% y electrodo con intercapa: Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%), en una solución de H ₂ SO ₄ 0.25 M a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.	114
Fig. 4.49. Pruebas de vida acelerada (E(V) vs t(h)) realizadas al ánodo Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y de Ru y el de intercapa RuO ₂ . H ₂ SO ₄ 1 M y j=40 mA/cm ² .	116
Fig. 4.50. Espectros UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm/0.25 M de Na ₂ SO ₄) con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%) a densidad de corriente controlada (3 mA/cm ²). Tiempos de electrólisis: a)0.5h, b)1h, c)2h y d)3h.	119
Fig. 4.51. a) Remoción del TOC con respecto a TOC ₀ en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del TOC. Electrólisis a densidad de corriente controlada (3 mA/cm ²) de una solución de 100 ppm de fenol/0.25 M Na ₂ SO ₄ con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	120
Fig. 4.52. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na ₂ SO ₄) sometidas a electrólisis a corriente constante (3 mA/cm ²) con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) siendo X%: a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, d) 0.75% y e) electrodo con intercapa: Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	122
Fig. 4.53. Degradación de fenol con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%): a) Variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del fenol. Concentración de fenol 100 ppm/0.25 M	123

Na ₂ SO ₄ . j= 3 mA/cm ² .	
---	--

Índice de Tablas.	Pág.
Tabla 1.1. Potenciales estándar de algunos agente oxidantes	6
Tabla 1.2. Potenciales de evolución de oxígeno en diferentes ánodos (V vs SHE)	11
Tabla 3.1. Soluciones precursoras preparadas a partir del método de Pechini.	21
Tabla 3.2. Electrodo sintetizados a base de Sn, Sb, Gd y Ru en sustrato de titanio (placa y malla).	22
Tabla 4.1. Soluciones precursoras preparadas a partir del método de Pechini.	26
Tabla 4.2. Temperaturas de los máximos de las curvas DTGA asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contienen un elemento metálico.	28
Tabla 4.3. Temperaturas de los máximos de las curvas DTGA asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contienen más de un elemento metálico.	34
Tabla 4.4. Temperatura asociada a la masa residual constante obtenida en la etapa final de calcinación de las soluciones precursoras.	34
Tabla 4.5. Masas finales teóricas y experimentales obtenidas a partir de las soluciones precursoras sometidas a calcinación entre 25 y 700 °C. Velocidad de calentamiento: 2 °C/min en condiciones atmosféricas.	38
Tabla 4.6. Concentración porcentual atómica de los elementos Sn+Sb y O en la película de los ánodos.	42
Tabla 4.7. Parámetros de red y volumen de celda unitaria calculados para una red de SnO ₂ .	44
Tabla 4.8. Análisis cuantitativo de las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb dopados con Gd: 0, 1, 2 y 3%.	50
Tabla 4.9. Potenciales de inicio para la reacción de evolución de oxígeno para los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb con distinto contenido de Gd en Na ₂ SO ₄ 0.25 M.	52
Tabla 4.10. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio obtenidos de las curvas de polarización para los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb con diferente contenido de Gd.	55
Tabla 4.11. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factor de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd con Gd al 0, 1, 2 y 3%.	58
Tabla 4.12. Tiempos de vida de los electrodos bajo condiciones de vida acelerada y de normal de operación.	60
Tabla 4.13. Porcentaje de remoción de TOC a partir de una solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na ₂ SO ₄) por electrólisis con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Tiempo de electrólisis: 3 horas; j= 1.5 mA/cm ² .	63
Tabla 4.14. Parámetros cinéticos de la remoción de TOC.	64

Tabla 4.15. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol.	69
Tabla 4.16. Concentración porcentual atómica de los elementos de O y Sn+Sb en la superficie de los de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados con diferentes temperaturas de calcinación.	74
Tabla 4.17. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), sintetizados con diferentes temperaturas de calcinación.	76
Tabla 4.18. Análisis cuantitativo de la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb preparados con diferentes temperaturas de calcinación.	81
Tabla 4.19. Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno y magnitudes de la corriente capacitiva (anódica y catódica) en los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación.	84
Tabla 4.20. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0) de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C).	86
Tabla 4.21. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factores de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO ₂ -Sb(5%)-Ru(0.5%) calcinados a 500, 600 y 700 °C.	88
Tabla 4.22. Tiempos de vida de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C), bajo condiciones de operación acelerada y normal de operación.	90
Tabla 4.23. Constante de velocidad de la remoción de TOC por electrólisis de una solución de fenol con los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). $j = (1.5 \text{ mA/cm}^2)$.	93
Tabla 4.24. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol por electrólisis de los ánodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), sintetizados a diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C.	97
Tabla 4.25. Concentración porcentual atómica de los elementos Sn+Sb y O en la superficie de los ánodos.	103
Tabla 4.26. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	105
Tabla 4.27. Análisis cuantitativo de las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%) dopados con Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75%.	111
Tabla 4.28. Potenciales de inicio para la reacción de evolución de oxígeno y corrientes capacitivas.	114
Tabla 4.29. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio obtenidos de las curvas de polarización para los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	115
Tabla 4.30. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factor de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd con diferente contenido de Ru e intercapa de RuO ₂ .	116
Tabla 4.31. Tiempos de vida de los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X) y del electrodo con intercapa de RuO ₂ bajo condiciones de vida acelerada y normal de operación.	117

Tabla 4.32. Constante de velocidad de la remoción de TOC por electrólisis de una solución de fenol con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(1%). $j = (3 \text{ mA/cm}^2)$.	120
Tabla 4.33. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol por electrólisis con los ánodos Ti/SnO ₂ -Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO ₂ /SnO ₂ -Sb-Gd(1%).	124

Introducción.

Las aguas residuales que provienen de la industria constituyen un grave problema ambiental, dado que ponen en riesgo el equilibrio de los ecosistemas y consecuentemente la vida humana. Esto aunado a la sobreexplotación del agua para usos agrícolas o de consumo humano ha provocado su escasez en gran parte del planeta. Por tal motivo es necesario reutilizar el agua aplicando un tratamiento para eliminar la diversidad de compuestos orgánicos presentes en estos efluentes.

Hoy en día, la legislación ambiental ha establecido normas ecológicas más estrictas, en la descarga de aguas residuales a los cuerpos de agua para reducir el daño ambiental. Por consiguiente, la búsqueda de tratamientos de agua cada vez más eficientes y con menos gastos de operación ha cobrado importancia a fin de cumplir con las normas ecológicas, obtener un mayor aprovechamiento de agua y proteger el medio ambiente.

Los tratamientos clásicos aplicados a efluentes contaminados con contaminantes orgánicos consisten de una etapa inicial de clarificación, seguida por una etapa secundaria de tratamiento biológico, sin embargo, aunque esos tratamientos son capaces de reducir el contenido de la materia orgánica, presentan dificultad para remover diversos compuestos orgánicos recalcitrantes que se resisten a la degradación biológica y permanecen en el efluente. A fin de obtener métodos más efectivos de degradación de estos contaminantes, diversos estudios han sido reportados, entre ellos, los métodos biológicos (aerobios, anaerobios, algas, hongos), así como, fisicoquímicos (coagulación-floculación, ozonación, fotocatalisis) y electroquímicos.

Las tecnologías de oxidación electroquímica para el tratamiento de aguas residuales han jugado un papel muy importante en los últimos años, debido a su viabilidad, bajos costos y no crean residuos para almacenar, puesto que los contaminantes tóxicos son mineralizados en la solución. Ahora, el reto de esta tecnología se centra en el desarrollo de nuevos materiales de electrodo con mayor eficiencia energética, capaces de oxidar compuestos orgánicos contaminantes durante un tiempo prolongado de uso.

Uno de los materiales de electrodo eficiente y de bajo costo para oxidar compuestos orgánicos es $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ utilizado como ánodo, sin embargo este material presenta un periodo corto de operación durante el proceso de electrólisis, por lo que limita su aplicación a nivel industrial. Por esta razón, el tema de estudio principal de esta investigación es contribuir al estudio de ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ en relación a sus propiedades electrocatalíticas para la oxidación de compuestos orgánicos e incrementar el tiempo de vida útil, al introducir Gd y Ru como dopantes al electrodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ y formar la intercapa de RuO_2 entre el substrato de Ti y la película de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}$ ($\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb-Gd}$). En esta investigación los electrodos fueron obtenidos por el método de Pechini, que es un proceso sol-gel conformado por una resina polimérica que

contiene los metales de interés, la cual es aplicada al sustrato de titanio y posteriormente calcinada para formar la película de óxido metálico.

Estudio de las soluciones precursoras a base de Sn, Sb, Gd, Ru mediante análisis termogravimétrico o TGA (por sus siglas en inglés) y térmico diferencial o DTA (por sus siglas en inglés) para obtener las condiciones óptimas de preparación de las películas en el sustrato de Ti; II) Estudio de la influencia del contenido del dopante Gd sobre ánodos de Ti/SnO₂-Sb; III) Estudio del efecto de Ru como segundo dopante para conformar el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru; IV) Estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de la película de Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru. V) Estudio del efecto de la intercapa de RuO₂ entre el sustrato (Ti) y la película (SnO₂-Sb-Gd). En esta investigación, todos los electrodos sintetizados fueron caracterizados por métodos físicos y electroquímicos. La actividad electrocatalítica de los electrodos fue evaluada a través de la degradación de fenol como molécula modelo.

Los resultados obtenidos en esta investigación contribuyen al conocimiento de materiales de electrodo a base de Sn, Sb, Gd y Ru para aplicaciones en la degradación de compuestos orgánicos.

CAPITULO 1.

1. Antecedentes.

1.1. Aspectos generales.

La contaminación ambiental generada por las aguas residuales provenientes de la industria afecta el equilibrio de los ecosistemas y de forma directa o indirecta la salud de las personas. Cada día estamos expuestos a compuestos químicos tóxicos derivados de los procesos de la industria como la petroquímica, textil, farmacéutica, plásticos y resinas, entre otros. Uno de los principales contaminantes es el fenol y subproductos que en pruebas de laboratorio con animales han demostrado producir cáncer [1]. Hoy en día, la legislación ambiental mexicana (NOM-127-SSA1-1994) establece como límite máximo permisible de 0.3 ppm de fenoles o derivados de fenol en la descarga de aguas residuales a los efluentes de ríos o lagos o mares. Por consiguiente, es de vital importancia realizar tratamientos eficaces de las aguas residuales a fin de reducir el daño ambiental y cumplir con las normas ecológicas.

1.2. Métodos de tratamiento de efluentes industriales contaminados por compuestos fenólicos.

El tratamiento de efluentes contaminados provenientes de desechos industriales comprende procesos físicos, fisicoquímicos o procesos mixtos, y recientemente una alternativa a estos métodos tradicionales son las tecnologías electroquímicas. Una descripción breve de los diferentes métodos aplicados en el tratamiento de aguas residuales se describe a continuación:

1.2.1. Métodos fisicoquímicos.

Tradicionalmente estos tratamientos han sido aplicados para sanear aguas residuales. Incluye procesos como adsorción (carbón activado), coagulación (sales de hierro y aluminio), filtración (arena) e intercambio iónico (resinas de intercambio iónico). Son efectivos para compuestos tóxicos, sin embargo, requieren de un cuidadoso control de operación y consumen cantidades relativamente grandes de energía [2]. Estos métodos dan buenos resultados para el tratamiento de aguas residuales municipales, pero están limitados a la disposición final de los lodos producidos o la necesidad de regenerar los materiales adsorbentes [3].

1.2.2. Métodos químicos.

La capacidad de los métodos químicos como ozonación e iones de hipoclorito para la desinfección de agua es muy eficaz debido a su poder oxidante que presentan. Son comúnmente utilizados para matar bacterias o virus en el agua de uso doméstico. El

ozono oxida a los contaminantes de agua a través de la reacción de O_3 e indirectamente generando los radicales hidroxilos, desafortunadamente la solubilidad del ozono en agua es relativamente baja lo cual limita su poder desinfectante. Por otro lado la cloración puede presentar problemas en la formación de subproductos organoclorados [3].

1.2.3. Métodos microbiológicos.

La aplicación de microorganismos para la biodegradación de compuestos contaminantes resulta atractiva por su simplicidad y bajo costo. Es utilizado principalmente el tratamiento de aguas residuales municipales, que contienen un alto contenido de materia orgánica, ya sea a condiciones aeróbicas o anaeróbicas (presencia o ausencia de oxígeno), no obstante algunos compuestos son químicamente estables y resisten a la degradación microbiológica, volviendo este tratamiento ineficiente [3].

1.2.4. Procesos de oxidación avanzada(POA):

Estos procesos son caracterizados por la generación de radicales $\bullet OH$ y se subdividen principalmente en reactivo de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2), fotocátalisis (UV/TiO_2 , UV/H_2O_2 , UV/O_3) y métodos electroquímicos.

1.2.4.1. Reactivo de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2).

La reacción de Fenton se basa en la descomposición de peróxido de hidrógeno utilizando Fe^{2+} como catalizador (reactivo de Fenton), para producir homogéneamente radicales $\bullet OH$. Ha sido demostrado que el reactivo de Fenton es capaz de destruir compuestos tóxicos como herbicidas y fenoles [4], sin embargo, el método está limitado a efluentes ácidos y el rápido consumo de Fe^{2+} origina una mineralización parcial de los contaminantes. Aunado a lo anterior, un alto contenido de compuestos químicos se agrega para ajustarse a un pH ácido al efluente para su tratamiento o después para neutralizar los efluentes ya tratados.

1.2.4.2. Fotocatálisis (UV/TiO_2 , UV/H_2O_2 , UV/O_3).

La técnica UV/H_2O_2 y UV/O_3 se basa en el uso de una fuente de energía de luz UV para la fotólisis del H_2O_2 y O_3 favoreciendo la generación homogénea de radicales $\bullet OH$ (también llamada fotocátalisis homogénea), mientras UV/TiO_2 utiliza un catalizador semiconductor que es irradiado por luz UV para producir en forma heterogénea sobre la superficie de las partículas del catalizador radicales $\bullet OH$ (también llamada fotocátalisis heterogénea). Este método ha sido aplicado en la degradación de fenoles [5], sin embargo, su principal desventaja es el excesivo costo de la energía de las lámparas UV usadas y la recuperación del catalizador y el estricto control del pH ácido.

1.2.5. Métodos electroquímicos

1.2.5.1. Electrocoagulación.

Esta técnica usa una corriente para disolver un ánodo de sacrificio de Al o Fe originando un incremento del ion correspondiente en la solución contaminada. Estos iones actúan como coagulantes o agentes desestabilizantes que ocasionan una neutralización de carga del contaminante. Entonces pueden ser separados por sedimentación o por electroflotación mediante burbujas liberadas de H_2 en el cátodo que las transportan a la parte alta de la solución. Esta tecnología electroquímica es eficiente en la remoción de sólidos suspendidos, aceites y grasas [4], sin embargo, la electrocoagulación produce grandes cantidades de depósitos de lodo que limitan el proceso continuo del proceso de electrólisis, además una alta concentración de hierro o aluminio de los efluentes que tienen que ser removidos.

1.2.5.2. Oxidación electroquímica (directa, indirecta y vía intermediario).

El proceso de oxidación electroquímico aplicado como tratamiento de aguas residuales permite mineralizar los contaminantes orgánicos a CO_2 , o al menos transformarlos en compuestos biodegradables y/o menos tóxicos. En este proceso los contaminantes son destruidos mediante el mecanismo de oxidación directo, indirecto y vía intermediario [6]. En el proceso de oxidación anódico directo, los contaminantes son primeramente adsorbidos sobre la superficie del ánodo y luego oxidados por la transferencia de electrones en la superficie, como se ejemplifica en la (**Fig. 1.1 inciso a**). En el proceso de oxidación indirecta los oxidantes fuertes, como son hipoclorito, ozono, persulfatos, percarbonatos y perfosfatos, son generados electroquímicamente a partir de reactivos como cloro activo, agua de la solución, sulfatos, carbonatos y fosfatos, respectivamente (Fig. 1.1 inciso c). Por lo tanto, los contaminantes son destruidos en el seno de la solución por la reacción de oxidación con los oxidantes generados in situ. La oxidación electroquímica de contaminantes por vía intermediarios puede obtenerse por electrólisis a altos potenciales anódicos mediante especies intermedias de la reacción de evolución de oxígeno (formación de oxígeno molecular), principalmente radicales $\bullet OH$ adsorbidos en la superficie del electrodo (**Fig. 1.1 inciso b**). Este proceso no necesita un catalizador en la solución y no produce subproductos y los compuestos orgánicos pueden ser completamente mineralizados [6]. Este proceso utiliza un reactivo limpio ($\bullet OH$) electrogenerado con un poder oxidante de 2.8 V vs SHE, solamente por debajo de F^- , pero más alto que O_3 o H_2O_2 , como se ilustra en la **tabla 1.1** [7]. Posee la ventaja que puede producirse el agente oxidante de la misma agua en la superficie del electrodo y es un proceso eficaz para la remoción de contaminantes.

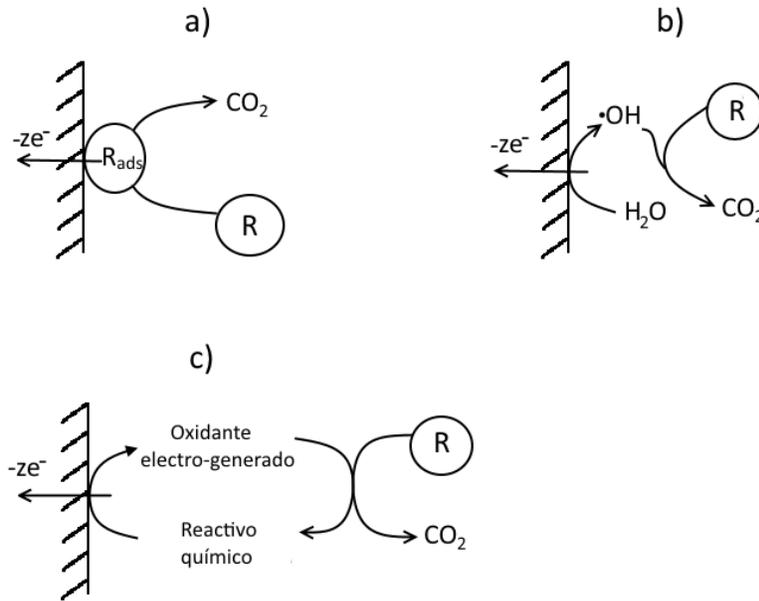


Fig. 1.1. Esquema que representa los tipos de oxidación electroquímica. a) Oxidación directa, b) Oxidación vía intermediarios de la reacción de la evolución de oxígeno y c) Oxidación indirecta [8].

Tabla 1.1. Potenciales estándar de algunos agente oxidantes [7].

Especie	E(V) vs SHE
F/F ⁻	3.06
H ₂ O/•OH	2.8
O ₂ /O ₃	2.07
H ₂ O/H ₂ O ₂	1.77
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻	1.57
Cl ₂ /Cl ⁻	1.36
H ₂ O/O ₂	1.23

Un proceso de depuración de agua residual puede involucrar una etapa de pretratamiento físico o químico que permite la separación de materia flotante, seguida por un tratamiento primario físico (clarificación, sedimentación o decantación), posteriormente, un tratamiento secundario biológico (biodegradación) o bien, la integración de un tren de tratamiento óptimo que comprende una etapa física y/o química y/o biológica [3].

Los tratamientos de aguas residuales convencionales, mencionados anteriormente, tienen ventajas y también limitaciones, en consecuencia se persigue encontrar métodos más eficientes y de bajo costo. En las últimas décadas, los tratamientos electroquímicos han mostrado perspectivas de aplicación para la remoción de compuestos orgánicos, su principal ventaja es la compatibilidad con el medio ambiente al utilizar un reactivo limpio, el electrón. Otras ventajas son su versatilidad, alta eficiencia energética, flexibilidad a la automatización, y seguro porque opera a condiciones controladas [9].

Dentro de la oxidación anódica vía intermediarios de la evolución de oxígeno han sido utilizados ánodos de Pt, PbO₂, ánodos dimensionalmente estables o DSA (por sus siglas en inglés), que consisten de una mezcla de óxidos metálicos como TiO₂, RuO₂, IrO₂ o SnO₂ sobre un sustrato metálico principalmente de titanio y más recientemente los ánodos de diamante dopado con boro o BDD (por sus siglas en inglés). Estos materiales de electrodos han sido aplicados en la oxidación de diferentes tipos de contaminantes presentes en las aguas residuales, como en fenoles y derivados, colorantes de la industria textil, vertedero de lixiviados, entre otros compuestos recalcitrantes [10].

1.3. Materiales de electrodo utilizados como ánodos para la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos.

En el proceso de oxidación electroquímica, el material de electrodo constituye una de las variables más significativas que determina la eficacia del proceso. Los ánodos con actividad electrocatalítica para la degradación de compuestos orgánicos vía intermediarios de oxígeno requieren altos valores de sobrepotencial para la formación de oxígeno a fin de evitar su interferencia con el proceso de oxidación de compuestos orgánicos [6].

Se ha reportado varios materiales de electrodo utilizados como ánodos en el proceso de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos, entre ellos cabe mencionar al grafito, Pt, Ti/Pt, PbO₂, películas de óxidos metálicos en sustrato titanio como RuO₂, IrO₂, llamados Ánodos Dimensionalmente Estables o DSA (por sus siglas en inglés) y el diamante dopado con boro o BDD (por sus siglas en inglés) [6], que es un material relativamente nuevo, con gran poder de oxidación. Estos materiales han mostrado capacidad para degradar compuestos orgánicos aromáticos, no obstante, como ha sido mencionado arriba, la eficiencia del proceso es marcadamente dependiente de las propiedades del material y consecuentemente del valor de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno.

Los ánodos de grafito son baratos y tienen áreas superficiales grandes, lo cual es útil para las reacciones de electrodo. El estudio del proceso de electrooxidación de compuestos orgánicos sobre ánodos de grafito ha sido reportado por diferentes autores [11]. Sin embargo con estos materiales la electrooxidación es generalmente acompañada de corrosión en la superficie del electrodo, especialmente a altas densidades de corriente y esto representa una limitación al uso de ánodos de carbón y grafito [8].

Los ánodos de Pt han sido usados para la oxidación de varios contaminantes tales como fenol [12], clorofenoles [13], glucosa [14], benceno [15], ácido hidroxibenzoico [16], metanol y ácido fórmico [17], colorantes sintéticos [18], herbicidas [19], entre otros. Poseen la ventaja de presentar un tiempo prolongado de operación, buena conductividad y una buena estabilidad química a altos potenciales. Sin embargo, la oxidación del contaminante en el ánodo de platino solo permite una oxidación parcial del mismo, que contribuye a una baja eficiencia de la corriente en la mineralización.

Los ánodos de dióxido de plomo (PbO₂) son baratos y fáciles de preparar, presentan buena conductividad, estabilidad química y áreas superficiales grandes. Los ánodos de PbO₂ han mostrado alta capacidad para oxidación de fenol [20], clorofenol [21], nitrofenol [22] y

muchos otros compuestos orgánicos, debido a sus altos sobrepotenciales para la evolución de oxígeno en medio ácido, lo cual habilita la producción de radicales hidroxilos. En algunos trabajos publicados se compara el desempeño de ánodos de Ti/PbO₂ con otros materiales de electrodo para la oxidación de compuestos orgánicos. Por ejemplo, en la degradación de glucosa y sus intermediarios, el ánodo de Ti/PbO₂ permite una mineralización más rápida que en los ánodos de Ti/Pt, Ti/RuO₂, y Ti/Pt-SnO₂, bajo las mismas condiciones de operación [23]. Sin embargo, a pesar de su capacidad para remover contaminantes orgánicos, la principal desventaja de los ánodos de PbO₂ es la liberación de iones tóxicos (Pb²⁺), especialmente en solución básica [6]. Los iones plomo son considerados de alto riesgo para la salud humana [6].

Los ánodos dimensionalmente estables de IrO₂ [24] y RuO₂ [25] han sido estudiados para aplicaciones en la oxidación de fenol. Estos ánodos tienen capacidad de degradar compuestos orgánicos, sin embargo, la reacción de evolución de oxígeno provoca bajas eficiencias de oxidación lo que limita su aplicación [6].

Se sabe que el SnO₂ en su forma pura, es un semiconductor tipo “n” con una amplia banda prohibida (3.87 – 4.3 eV) y su conductividad eléctrica es debida a su nivel de no estequiometría [26]. La modificación de electrodos de SnO₂ mediante la adición dopantes ha sido aplicada para reducir la magnitud de la banda prohibida e incrementar la conductividad así como la actividad electrocatalítica [26]. Para aplicaciones electroquímicas el dopante comúnmente utilizado en SnO₂ es Sb con el cual el SnO₂ mejora la conductividad. El SnO₂ es un material de bajo costo y con altos sobrepotenciales sobre la evolución de oxígeno, alrededor de 1.9 V vs SHE, lo cual lo hace un material atractivo para la oxidación de compuestos orgánicos, sin embargo, la principal desventaja de estos electrodos es su tiempo corto de operación. La forma de mejorar estos ánodos ha sido investigada en diversos laboratorios y se ha demostrado que el tiempo de vida útil puede incrementarse con la introducción de nuevos dopantes [27] o con la formación de una intercapa entre el sustrato (Ti) y la película de SnO₂-Sb, como es el caso de la intercapa de IrO₂ estudiada por Comninellis y col. [28].

Los ánodos de diamante dopados con boro son materiales de electrodo relativamente nuevos y ha recibido gran atención de estudio. Tienen una excelente capacidad para la mineralización de compuestos orgánicos, menor consumo de energía y una alta resistencia a la corrosión y varios autores han demostrado que este material de electrodo permite una completa mineralización de compuestos orgánicos [29, 30], sin embargo, su alto costo y la dificultad de encontrar un sustrato apropiado para la película de diamante, limita su aplicación [10].

1.4. Mecanismo de la oxidación electroquímica vía intermediarios de la evolución de oxígeno.

Comninellis [31] encontró que la naturaleza del material de electrodo (ánodo) es un factor determinante en la selectividad y eficiencia del proceso de oxidación. Los ánodos pueden favorecer la oxidación selectiva y parcial de contaminantes o llevarla a una combustión

completa a CO_2 [31]. Este autor propone un modelo de oxidación de orgánicos en electrodos de óxidos de metal (RuO_2 , IrO_2 , PbO_2 , SnO_2) con la reacción simultánea de evolución de oxígeno. Tal modelo se muestra en el esquema de la **Figura 1.2**. El número 1 en el esquema señala la reacción que corresponde a la oxidación de las moléculas de agua conduciendo la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ débilmente enlazados al óxido metálico (MO_x), fenómeno también llamado “oxígeno activo” fisisorbido. Esta reacción se representa por la ecuación 1.1:



Los radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos sobre el óxido ($\text{MO}_x \bullet\text{OH}$) conducen a la oxidación completa de los compuestos orgánicos R hasta convertirlos en CO_2 , como lo indica el número 2 en el esquema de la Fig. 1.2, la reacción corresponde a la ecuación 1.2:

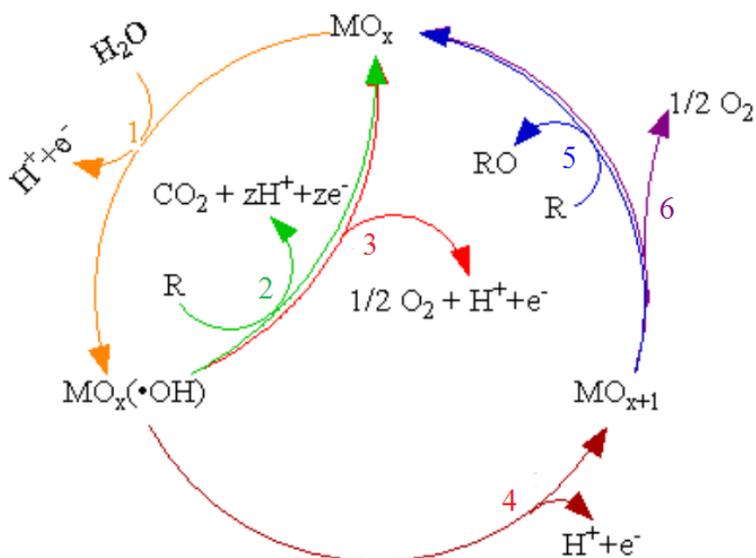
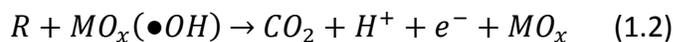
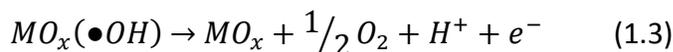


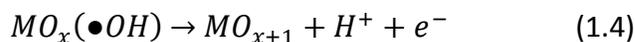
Fig. 1.2. Esquema del modelo de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos sobre ánodos de óxidos metálicos [31].

La reacción 1.1 compite con otra reacción que se lleva a cabo si los $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos dan lugar a la formación de O_2 , como se indica con el número 3 en el esquema de la **Fig. 1.2**, esta reacción se representa por la ecuación 1.3:



La reacción de la evolución de oxígeno (ecuación 1.3) es una reacción secundaria, indeseable en la electrooxidación de contaminantes y responsable de la disminución de la eficiencia en la corriente debido a la energía que se invierte en la producción de O_2 . Los

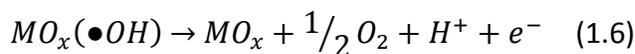
radicales $\bullet\text{OH}$ pueden interactuar o enlazarse fuertemente con el óxido metálico, resultando en la formación de óxidos superiores (MO_{x+1}), algunas veces este proceso también es llamado “oxígeno activo” quimisorbido, lo cual es representado por el número 4 en el esquema de la **Fig. 1.2** y la reacción corresponden a la ecuación 1.4:



Los materiales de electrodo con óxidos superiores (MO_{x+1}) provocan la oxidación parcial del contaminante orgánico R, como lo indica el número 5 en el esquema de la **Fig. 1.2**, en este caso, la reacción se representa por la ecuación 1.5:

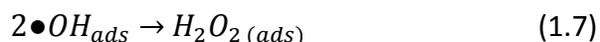


Los ánodos con óxidos superiores no favorecen la oxidación de orgánicos ya que tienen mayor actividad catalítica hacia la reacción evolución de oxígeno, como se ilustra con el número 6 en el esquema de la **Fig. 1.2** y se representa por la ecuación 1.6:

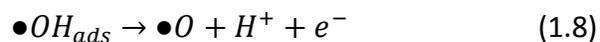


Por lo tanto, de acuerdo con los mecanismos anteriores, es posible clasificar los ánodos como buenos catalizadores para la evolución de oxígeno, estos ánodos se denominan “ánodos activos” y presentan sobrepotenciales bajos para la evolución de oxígeno. Los ánodos con valores altos de sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno favorecen la fisisorción de los radicales $\bullet\text{OH}$ y por tanto, el proceso de oxidación favorece la mineralización de orgánicos, este tipo de ánodos se denominan “ánodos no activos”. En la **tabla 1** se muestran los valores reportados del potencial de evolución de oxígeno para diferentes ánodos y se agrupan de acuerdo con la clasificación de ánodos activos e inactivos para la reacción de evolución de oxígeno [6].

Es importante señalar que otros agentes oxidantes débiles (comparados a $\bullet\text{OH}$) como H_2O_2 y O_3 son generados a partir de los radicales $\bullet\text{OH}$ fisisorbidos, si estos últimos no son utilizados en el proceso de oxidación [32]. A partir de la ecuación 1.1 se considera que dos radicales $\bullet\text{OH}$ reaccionan entre sí para formar H_2O_2 :



También puede oxidarse un $\bullet\text{OH}$ conduciendo la formación de oxígeno monoatómico($\bullet\text{O}$) de acuerdo a la ecuación 1.1.2:



La combinación de $\bullet\text{O}$ con el oxígeno O_2 que se origina de la ecuación 1.3 se produce ozono:



Es posible asumir que debido a la combustión instantánea de la materia orgánica con el radical hidroxilo impide el efecto no deseado (puesto que la degradación orgánica sería menos eficiente) de formación de H_2O_2 y O_3 , debido a su menor poder oxidante que $\bullet OH$ (**tabla 1.1**), además, la elección apropiada del dominio de potencial de electrodo o densidad de corriente aplicada debe favorecer la formación de radicales $\bullet OH$ [32].

Tabla 1.2. Potenciales de evolución de oxígeno en diferentes ánodos (V vs SHE) [6].

Tipo	Ánodo	(V)	Condiciones
Activos	Pt	1.3	0.5 M H_2SO_4
	RuO_2	1.47	0.5 M H_2SO_4
	Ti/Pt	1.6	0.5 M H_2SO_4
	IrO_2	1.6	0.5 M H_2SO_4
	Grafito	1.7	0.5 M H_2SO_4
No activos	PbO_2	1.9	1 M H_2SO_4
	SnO_2-Sb	1.9	0.5 M H_2SO_4
	Pb-Sn (93:7)	2.5	0.5 M H_2SO_4
	Si/BDD	2.3	0.5 M H_2SO_4
	Ti/BDD	2.7	M H_2SO_4

1.5. Mecanismo de la oxidación electroquímica de fenol en materiales anódicos.

El fenol ha sido una molécula modelo o representativa de los contaminantes orgánicos y su oxidación electroquímica por los radicales hidroxilos producidos en la superficie del electrodo se lleva a cabo en varias etapas. Un mecanismo propuesto para la electrooxidación de fenol sigue la siguiente ruta: Primero ocurre un ataque electrofílico de los radicales $\bullet OH$ en las posiciones orto y para del anillo aromático de fenol que conduce a la formación de un radical fenoxi. Después, las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultan en la formación de catecol y/o hidroquinona, y simultáneamente, estos últimos pueden ser oxidados para formar o-benzoquinona o p-benzoquinona. Finalmente, la apertura del anillo aromático conduce a la formación de ácidos orgánicos, entre ellos principalmente, ácido maléico y ácido oxálico, que al seguir el proceso de oxidación, los productos finales resultan ser CO_2 y H_2O [33]. El esquema general de la reacción se muestra en la **Fig. 1.3**.

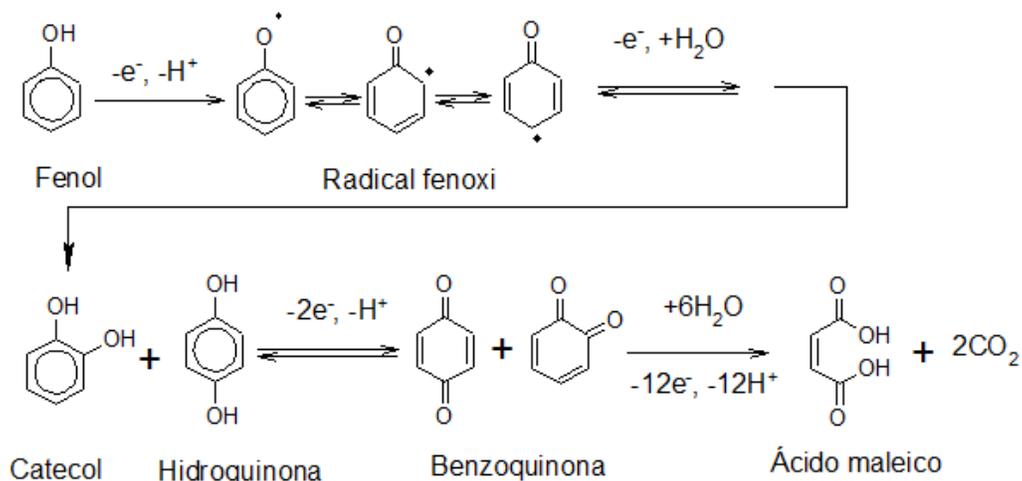


Fig. 1.3. Mecanismo de la oxidación electroquímica de fenol. [33].

1.6. Ánodos Ti/SnO₂-Sb.

El dióxido de estaño (SnO₂) con amplia banda prohibida (3.5-4.3 eV), presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas lo que lo hace es un compuesto de considerable importancia en aplicaciones tecnológicas. Sus tres principales aplicaciones son como catalizador en procesos de oxidación, sensor de gases y conductores transparentes [34]. El óxido de estaño en su forma mineral se conoce como casiterita y es el principal mineral de estaño. El dióxido de estaño es un material semiconductor transparente con gran estabilidad química y mecánica; cristaliza con la estructura de rutilo y la celda unitaria correspondiente se muestra en la **Figura. 1.4**, donde un átomo de estaño se encuentra en el centro del octaedro rodeado por seis átomos de oxígeno. Los parámetros de celda del cristal de SnO₂ son $a = b = 0.447$ nm y $c = 0.3185$ nm. Los radios de O²⁻ y Sn²⁺ son: 1.4 Å y 0.69 Å, respectivamente [7]. El interés tecnológico del material de SnO₂ como ánodo para la degradación de compuestos orgánicos ha llevado las investigaciones hacia la optimización tanto en la eficiencia de electrooxidación como en el tiempo de vida útil, basadas en la incorporación de un nuevo dopante, principalmente Sb y/o la inserción de una intercapa entre el sustrato de Ti y las películas SnO₂-Sb, en el proceso de preparación de los ánodos [6]. El Sb al introducirse en la estructura de SnO₂ promueve la movilidad de los electrones dando como resultado uno de los mejores sistemas en cuanto a sus propiedades electrocatalíticas [35].

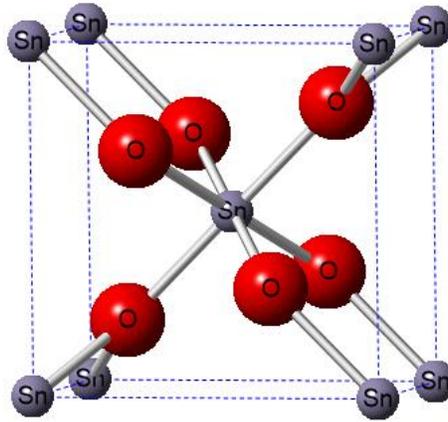


Figura 1.4. Estructura del SnO₂ [34].

1.6.1. Métodos de preparación de ánodos de Ti/SnO₂-Sb.

Las películas de SnO₂ y SnO₂-Sb han sido preparadas por diversas técnicas como spray pirolisis [36], depósitos por inmersión o dip-coating y por rotación o spin coating (por sus siglas en inglés) [37], depósito en fase vapor o CVD (por sus siglas en inglés) [38], métodos hidrotérmicos [39], electrodeposición de metales [40] y procesos sol-gel [41]. El método Pechini es un método sol-gel versátil con ciertas ventajas respecto a los otros, ya que este método tiene una ruta de síntesis de bajo costo que permite obtener una distribución homogénea de los metales que conforman las películas de óxidos metálicos sobre el sustrato. Guo y col. [36], señalan que el comportamiento y tiempo de vida de los electrodos es marcadamente influenciado por el método de preparación de los electrodos, por consiguiente, el método de síntesis influye marcadamente en las propiedades electrocatalíticas de los ánodos, de forma tal que la composición química, la cristalinidad, el tamaño de grano del cristal, la morfología de la superficie, la conductividad eléctrica son propiedades que contribuyen primordialmente en el desempeño electrocatalítico del electrodo, mientras que la estabilidad del electrodo es especialmente afectada por la cantidad del solvente, pretratamiento del sustrato, temperatura y duración del proceso de calcinación [36, 42].

El método del precursor polimérico o método de Pechini presenta varias ventajas, es fácil, rápido, y permite controlar la estequiometría de los metales agregados. El proceso se basa en la capacidad que tienen ciertos ácidos orgánicos de formar quelatos de ácidos polipróticos. Los complejos de citrato-ion metálico son muy estables debido a la fuerte unión entre los grupos carboxílicos e hidroxílicos. Los quelatos pueden ser esterificados mediante la introducción de etilenglicol (diol) y la aplicación de calor, formando una resina polimérica de alta viscosidad [43]. Las reacciones químicas asociadas con el proceso de Pechini se ilustran en la **Figura 1.5**, donde se ilustra el proceso de quelación entre el ion metálico y el ácido cítrico (**Fig. 1.5-a**), así como el proceso de esterificación entre el complejo metálico y etilenglicol (**Fig. 1.5-b**). La preparación o fabricación de los ánodos de

Ti/SnO₂-Sb mediante el método del precursor polimérico o método Pechini, consta de las siguientes etapas: a) Preparación del precursor polimérico b) pretratamiento del sustrato metálico usado (titanio), c) aplicación de la solución precursora y d) formación del óxido u óxidos metálicos mediante el tratamiento térmico.

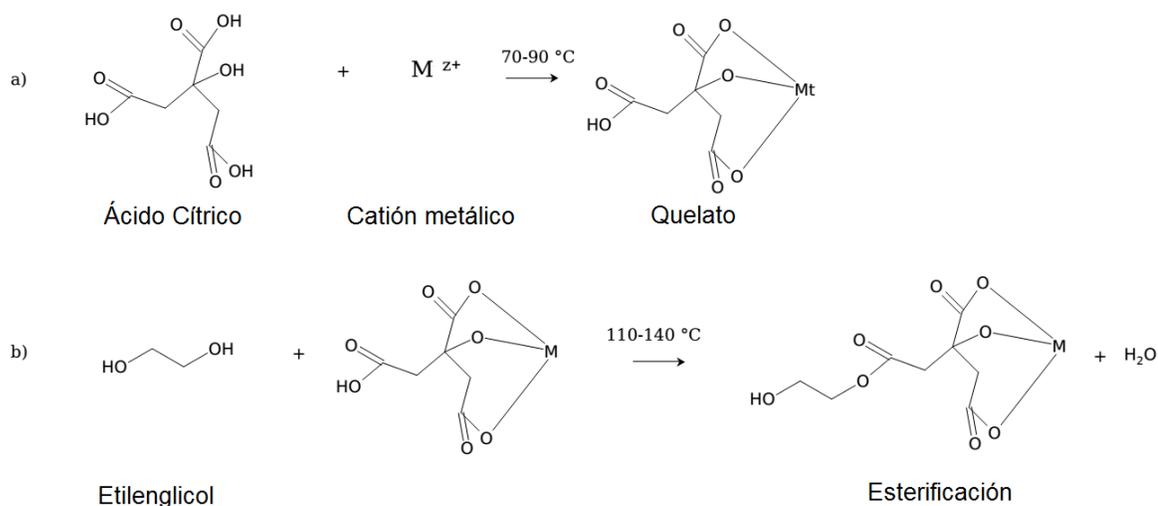


Fig. 1.5. Reacciones químicas en el método de Pechini. a) quelación, b) esterificación [43].

Guo y col. [36] han señalado que la estabilidad de la capa de óxidos metálicos requiere de la mejor adherencia de la capa sobre el sustrato. Por tal razón el tratamiento superficial del sustrato, previamente a la aplicación del precursor polimérico, es fundamental. El pretratamiento del sustrato persigue dos objetivos: a) eliminar la capa de óxido superficial que pasiva al metal (TiO₂), ya que es un aislante eléctrico y b) aumentar la rugosidad superficial con el propósito de aumentar la adherencia de la capa de óxido metálico al sustrato. Diversos métodos de pre-tratamiento del sustrato son reportados en la literatura [36, 40].

La solución precursora puede ser aplicada al sustrato de Ti por diferentes técnicas que han sido reportadas en la literatura, como la técnica de aplicación con pincel, la inmersión de la placa de Ti en la solución (“dip coating”) o el recubrimiento por rotación (“spin coating”) que es procedimiento usado para depositar películas delgadas. El método de aplicación también es un factor importante en el acabado superficial del electrodo. La película de óxidos metálicos sobre el sustrato de titanio se produce cuando la película polimérica sobre el soporte es calcinada a cierta temperatura o programas de temperatura que permitan el proceso de esterificación y eliminación de agua y de materia orgánica remanente. Este proceso se lleva a cabo en un horno o mufla generalmente en atmósfera de oxígeno.

1.6.2. Los ánodos de SnO₂-Sb en la degradación de materia orgánica.

Los ánodos de dióxido de estaño (SnO₂) dopado con Sb y soportados sobre titanio han demostrado buena reactividad hacia la electrooxidación de materia orgánica, dada su alto potencial para la reacción de evolución de oxígeno (comparable con el PbO₂), adicionalmente, el material es de bajo costo. La modificación de electrodos de SnO₂ por adición seleccionada de dopantes ha sido aplicada para reducir la magnitud de la banda prohibida de SnO₂ e incrementar la conductividad, así como la actividad electrocatalítica, no obstante, se requiere de mejorar el tiempo de vida útil de esos ánodos. Las investigaciones actuales están enfocadas en mejorar las propiedades electrocatalíticas y estabilidad del sistema Ti/SnO₂-Sb a fin de obtener un material óptimo para aplicación en la depuración de aguas residuales contaminadas con compuestos aromáticos. El interés tecnológico de este material ha llevado las investigaciones a buscar optimizaciones, basadas en la modificación de la composición, integrando una intercapa entre el substrato y la película de SnO₂-Sb, con la incorporación de dopantes metálicos y estabilizadores, modificaciones de las soluciones precursoras y del proceso de síntesis.

Berenguer y col. [44] prepararon electrodos de dióxido de estaño dopados con rutenio y platino. Los autores analizaron el reemplazamiento de Sb por Ru y encontraron que la presencia de Ru modifica la morfología de la capa de recubrimiento del óxido e incrementa la actividad electrocatalítica hacia la reacción de evolución de oxígeno. Huang y col. [45] mostraron que a través del método de síntesis hidrotérmicos in-situ es posible obtener electrodos de SnO₂-Sb con valores altos del potencial de evolución de oxígeno (3.0 V). Meaney y Omanovic [46] mostraron que el electrodo constituido por óxidos de Sn_{0.86}-Sb_{0.03}-Mn_{0.10}-Pt_{0.01}/Ti es un candidato como ánodo para la oxidación electrocatalítica de moléculas orgánicas en solución acuosa, debido a que ofrece altos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno y baja susceptibilidad a la desactivación superficial.

En procesos electroquímicos se ha encontrado que el dopaje de PbO₂ y SnO₂ con tierras raras cambia la cristalinidad de las películas de óxido y mejora la capacidad del electrodo para la mineralización de compuestos fenólicos [47, 48]. El codopaje de electrodos del tipo SnO₂-Sb-X, donde X representa Ir, Fe, Pt, Ni, entre otros, han mejorado el desempeño de electrooxidación con respecto a los electrodos de SnO₂-Sb [33, 49, 50, 51]. Se asume que el dopaje con estos iones metálicos puede cambiar la concentración de las vacancias en la red del cristal de SnO₂ e influir el desempeño electrocatalítico de los electrodos de SnO₂-Sb. El codopaje de electrodos de SnO₂-Sb modifica las propiedades electrónicas, morfológicas y catalíticas del sistema SnO₂-Sb.

Feng y col. [52], analizaron el efecto de Eu sobre el comportamiento electrocatalítico de electrodos de Ti/SnO₂-Sb. Encontraron que el desempeño electrocatalítico de los electrodos fue influenciado por la temperatura del tratamiento y el contenido de Eu. Una temperatura de 750°C en el tratamiento de preparación y un contenido de 2% de Eu promueven la actividad catalítica óptima en la remoción de fenol. Los autores asumen

que el enriquecimiento de átomos de Eu favorece alta concentración de vacancias de oxígeno. La celda unitaria de SnO₂ se expande cerca del 2% después del dopaje con Eu debido al reemplazamiento de Sn⁴⁺ por Eu³⁺ (mayor tamaño). El tamaño de grano en la superficie del electrodo es de 8 a 9 nm lo cual produce mayor número de sitios activos que favorecen la actividad electrocatalítica. Feng y col. [53], encontraron que el dopaje con Gd afecta la morfología y desempeño del electrodo de Ti/SnO₂-Sb y propone que la mejora en la capacidad catalítica del electrodo es causada por cambios en la concentración de vacancias de oxígeno en la red del cristal de SnO₂. Cui y col. [54], investigaron la influencia del dopaje de tierras raras (Ce, Eu, Gd, y Dy) en electrodos de Ti/SnO₂-Sb sobre el desempeño en la degradación de fenol. Los resultados mostraron que la degradación de fenol y la remoción del carbono orgánico total siguen una cinética de pseudo-primer orden. La máxima velocidad de degradación fue obtenida con el electrodo dopado con Gd y la mínima con el electrodo dopado con Ce. Ellos sugieren que el mejor desempeño del electrodo de Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd, es debido a un incremento en la capacidad de adsorción de radicales hidroxilos sobre la superficie del electrodo y la baja movilidad de átomos de oxígeno en la red de SnO₂. Con el propósito de prolongar la vida útil de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb se ha estudiado el efecto de la intercapa entre el sustrato y la película de SnO₂-Sb, como la intercapa de IrO₂, RuO₂ o Co [42, 55, 56]. Esas intercapas han favorecido el tiempo de vida útil, sin embargo, una de las desventajas está relacionada con la disminución del potencial de la reacción de evolución de oxígeno.

De acuerdo con la revisión bibliográfica, el Gd como dopante es uno de los elementos de las tierras raras que favorece las propiedades del sistema Ti/SnO₂-Sb, de igual manera la intercapa de RuO₂ podría favorecer la vida útil de los ánodos de SnO₂-Sb, sin embargo, es necesario profundizar las investigaciones que permitan correlacionar la composición, la estructura y las propiedades de estos materiales con sus propiedades electrocatalíticas. Este proyecto pretende contribuir al conocimiento del sistema Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd, Gd y Ru, así como de la intercapa RuO₂ entre Ti y la película de SnO₂-Sb, para aplicación en la degradación de compuestos aromáticos. Particularmente, el fenol es seleccionado en este trabajo como contaminante orgánico modelo, ya que es la unidad básica de compuestos aromáticos.

CAPITULO 2.

2. Hipótesis y objetivos.

2.1. Planteamiento del problema de estudio.

Considerando el interés tecnológico de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb para la degradación de compuestos orgánicos, el problema central de estudio es mejorar las propiedades del sistema Ti/SnO₂-Sb mediante la incorporación en el sistema de especies químicas capaces de reducir el valor de la banda prohibida, promover mayor conductividad eléctrica, promover la estabilidad mecánica y electroquímica, favorecer la capacidad de adsorción de radicales •OH, mantener el potencial de evolución de oxígeno o desplazarlo hacia potenciales positivos y mejorar las propiedades electrocatalíticas para la electrooxidación de materia orgánica.

2.2. Preguntas en torno al problema central de estudio.

- ¿El Gd y/o Ru como dopantes de SnO₂-Sb puede reducir el valor de la banda prohibida?
- ¿El Gd y/o Ru como dopantes de SnO₂-Sb pueden modificar la conductividad eléctrica del sistema SnO₂-Sb?
- ¿El Gd y/o Ru pueden promover la estabilidad mecánica y electroquímica?
- ¿El Gd y/o Ru pueden favorecer la adsorción de radicales •OH, desplazar el potencial de evolución de oxígeno hacia valores positivos y mejorar las propiedades electrocatalíticas para la electrooxidación de materia orgánica?
- ¿Cómo afecta una intercapa de RuO₂ entre el sustrato Ti y la película a base de Sn, Sb, Gd y/o Ru, las propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de la capa de óxidos? ¿Cómo influye la concentración de los dopantes de Gd y/o Ru sobre las propiedades morfológicas, estructurales y electrónicas de SnO₂-Sb?
- ¿Cómo influye el método de preparación de los precursores sobre las propiedades finales de los electrodos sintetizados?
- ¿Cómo influye la temperatura de calcinación de los precursores sobre las propiedades finales de los electrodos sintetizados?
- ¿El Gd y/o Ru como dopantes pueden generar vacancias de oxígeno en la red?
- ¿Cómo se produce este fenómeno?
- ¿Cómo influye el tamaño del radio del ion metálico del dopante sobre las propiedades finales de los electrodos sintetizados?
- ¿Cuáles son los factores fisicoquímicos a considerar en los dopantes para favorecer la fisorción o quimisorción de OH?

- ¿La presencia de una intercapa de RuO₂ entre el sustrato y la película de óxidos puede modificar sus propiedades electroquímicas y electrocatalíticas de las películas?
- La presencia de una intercapa de RuO₂ entre el sustrato y la película de óxidos puede asegurar la estabilidad del ánodo formado y prolongar su tiempo de vida útil?

2.3. Hipótesis.

La introducción de Gd y Ru en la cantidad apropiada en la matriz de Ti/SnO₂-Sb o una intercapa de RuO₂ entre el sustrato Ti y la capa de SnO₂-Sb-Gd, así como la elección de la temperatura adecuada en la matriz Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru, puede incrementar la actividad electrocatalítica y el tiempo de vida útil del sistema para la oxidación de fenol, al disminuir las vacancias de oxígeno, producir superficies homogéneas y compactas, favorecer la cristalografía ordenada de SnO₂ y desplazar el potencial de la reacción de la evolución de oxígeno hacia valores positivos.

2.4. Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad electroquímica del sistema Ti/SnO₂-Sb-Gd(0, 1, 2 y 3%), Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru(500, 600 y 700°C), Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru(0, 0.25, 0.5 y 0.75%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) -manteniendo la composición molar de Sb al 5% con respecto a Sn-, para comprobar su desempeño en la degradación de fenol, preparados por el método de Pechini

2.5. Objetivos específicos.

- Preparar soluciones precursoras a base de Sn, Sb, Gd, Ru, Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru por el método sol gel (Método Pechini o método del precursor polimérico).
- Comprender el proceso de descomposición térmica de los precursores simples y combinados a fin de seleccionar las condiciones experimentales para la formación de películas a base de Sn, Sb, Gd y Ru sobre sustrato de Ti y Ti/RuO₂ (Estudio TGA y DTA de precursores).
- Obtener películas reproducibles de óxidos de: Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, sobre sustrato de Ti y con intercapa de RuO₂, cuya composición porcentual molar nominal en Gd y Ru oscila alrededor del 5%, respecto a Sn(90%) y Sb(5%), con temperaturas de calcinación en el intervalo de (500-700°C).
- Caracterización electroquímica de los materiales de electrodo por voltamperometría cíclica, pendientes de Tafel de la reacción de evolución de oxígeno y determinación del factor de rugosidad.
- Caracterización física de los electrodos por SEM, EDX, XRD, AES y XPS, para determinar morfología, estructura y composición de los elementos en la capa oxidada.
- Evaluar los materiales de electrodo en el proceso de electrooxidación de fenol en

solución acuosa, en función del contenido de Gd, Ru y de la intercapa de RuO₂.

- Determinar la cinética del proceso de degradación de fenol.
- Determinar la estabilidad del electrodo por pruebas de vida acelerada.
- Correlacionar las propiedades fisicoquímicas de los materiales en relación a los resultados de la degradación de fenol.

CAPITULO 3.

3. Técnicas y procedimientos experimentales.

En este capítulo se describen los métodos, técnicas, procedimientos y condiciones experimentales que permitieron obtener los resultados de la investigación. Los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas experimentales se resumen en el apéndice A.

3.1. Materiales y reactivos.

Para la preparación de los electrodos se utilizaron placa de titanio de 11 mm de diámetro y 0.25 mm de espesor (Sigma-Aldrich, pureza del 99.7%), malla de titanio 3 cm de ancho y 6 cm de largo (grado 2 industrial). Los reactivos utilizados para el tratamiento superficial de los discos y mallas de titanio fueron NaOH, HCl y ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) en grado analítico y comprados en Sigma-Aldrich.

Los reactivos utilizados para preparar las soluciones precursoras fueron tetracloruro de estaño IV pentahidratado ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, pureza del 98%), óxido de antimonio III (Sb_2O_3 , 99.99% de pureza) Nitrato de gadolinio III hexahidratado ($GdNO_3 \cdot 6H_2O$ con pureza del 99.99%), cloruro de rutenio III ($RuCl_3 \cdot 3H_2O$ con 99.98% de pureza), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$, pureza del 99.5%), ácido nítrico (HNO_3 , al 70% w/w), etilenglicol ($C_2H_6O_2$, pureza del 99.8%). Las pruebas de actividad electrocatalítica de los electrodos sintetizados fueron realizados con fenol (C_6H_6O) al 99.5% de pureza y agua desionizada (18 Ω cm) a partir de un sistema Millipore. H_2SO_4 y Na_2SO_4 fueron usados como electrolito en los experimentos electroquímicos. Todos los reactivos fueron grado analítico de Sigma-Aldrich.

3.2. Síntesis de electrodos.

3.2.1. Síntesis de soluciones precursoras.

Las soluciones precursoras a base de Sn, Sb, Gd y Ru fueron preparadas de acuerdo al método de Pechini[57]. La solución precursora se aplica sobre el sustrato de Ti conformando una película delgada y a través de la calcinación se obtiene una película de óxidos metálicos sobre Ti que conforman el electrodo. La microestructura de la película formada está en función de las relaciones molares de ácido cítrico/metal ($CA/Metal = C_M$) y ácido cítrico/etilenglicol ($CA/EG = C_E$). C_M describe el grado de quelación del metal; se asume que una molécula de CA solamente puede acomplejar a un ion metálico [43]. Para soluciones con $C_M < 1$ implica un excedente de metal en relación a CA y por tanto, puede ocurrir precipitación de las sales metálicas; para soluciones con $C_M > 1$ es posible asegurar una completa quelación de los metales agregados [43]. La relación C_E describe el grado de esterificación entre el agente quelante y el etilenglicol. En la **figura 3.1** se ilustra el comportamiento de la viscosidad del precursor en función de la relación CA/EG. Para valores de $CA \leq 20\%$ molar la viscosidad del precursor polimérico es despreciable. En este estudio la relación molar ácido cítrico/etilenglicol/Metal fue de

3/14/1, respectivamente, lo cual corresponde aproximadamente al 20% molar de AC, en estas condiciones de viscosidad es posible evitar la formación de espuma que pueda afectar la uniformidad de la película.

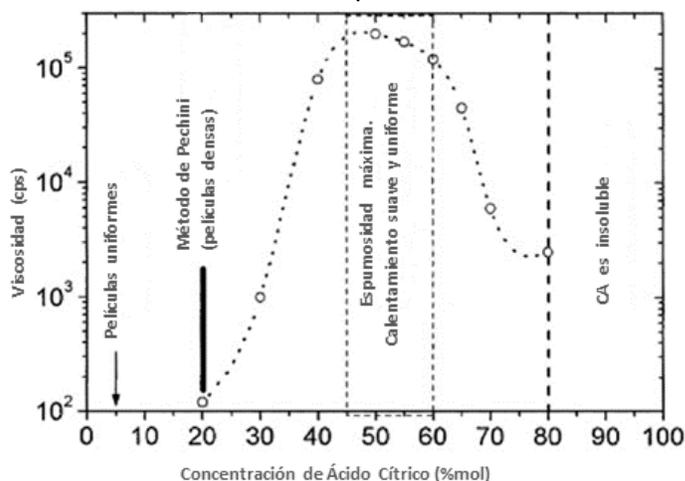


Fig. 3.1. Efecto de la relación CA/EG en la solución iniciadora en las propiedades del gel en el método de Pechini [43].

El primer paso para la preparar la solución precursoras consistió en mezclar de ácido cítrico con etilenglicol, a temperatura ambiente con agitación continua. Posteriormente se aumenta la temperatura hasta 60 °C y se mantiene constante hasta que la solución se vuelve transparente y uniforme. Finalmente, se agregan las sales metálicas correspondientes y se elevó la temperatura lentamente hasta alcanzar 85-90 °C para evitar el proceso de esterificación y asegurar una completa quelación del metal. Entonces la mezcla resultante se mantiene durante 4 horas en agitación constante a esta última temperatura. Cuando la solución precursora contiene Sb, fue necesario agregar HNO₃ para ayudar a disolver el Sb₂O₃. En esta etapa experimental se prepararon 11 soluciones precursoras cuya composición se describe en al **tabla 3.1** Es importante señalar que los dopantes Sb, Gd y Ru en las respectivas soluciones precursoras guardan una relación molar con respecto al estaño (Sn), mientras que la proporción molar de AC/EG/Metales, que se ha indicado arriba, se mantiene constante.

Tabla 3.1. Soluciones precursoras preparadas a partir del método de Pechini.

Soluciones precursoras.		
1. Sn (100%)	5. Sn-Sb [Sn/Sb(5%)]	9. Sn-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.25%)]
2. Sb (100%)	6. Sn-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)]	10. Sn-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.5%)]
3. Gd (100%)	7. Sn-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(2%)]	11. Sn-SbGd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.75%)]
4. Ru (100%)	8. Sn-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(3%)]	

Para hacer una simple identificación de estas soluciones precursoras, de ahora en adelante solo nos referiremos al(los) metal(es), como está descrita la lista en negritas en la tabla 3.1, aunque sabemos que es una mezcla de varias sustancias, por ejemplo “solucion precursora de Sn”.

3.2.2. Tratamiento del sustrato.

Los discos y mallas de titanio utilizados como sustrato o soporte de las películas a base de Sn, Sb, Gd y Ru fueron tratados previamente de forma mecánica y química. Los discos fueron pulidos con papel lija número 600, después, se desengrasaron con NaOH al 20%(m/v) durante 3.5 horas a 80 °C, seguido de dos ataques consecutivos, uno con HCl 10% (m/v) durante 1 hora a 60°C y otro con ácido oxálico 10 %(m/v) por 2 h a 80 °C. En cada etapa del tratamiento los discos fueron lavados con agua desionizada. Finalmente, los discos fueron sometidos a ultrasonido en agua desionizada durante 30 minutos, posteriormente secados con acetona y almacenados en alcohol absoluto anhidro. El tratamiento para las mallas fue similar, excepto que no fueron pulidas mecánicamente.

3.2.3.Preparación de películas.

La preparación de las películas se realizó mediante la impregnación del sustrato con la solución precursora utilizando pincel. Posteriormente, el sustrato impregnado con la solución precursora se introduce a la mufla a la temperatura de 160°C para llevar a cabo la esterificación, durante 1 h, subsecuentemente, las muestras se someten a 400-410°C por 1 h (temperatura en la que comienza la formación de SnO₂) y los pasos anteriores se repiten hasta formar 4 capas. Finalmente, las muestras son calcinadas a la temperatura de estudio por 3 horas (dependiendo del sistema de electrodos, puede ser a 500, 600 o 700°C de temperatura). De esta forma se concluye la formación de las películas de óxidos metálicos a base de Sn, Sb, Gd y/o Ru sobre titanio, las cuales constituyen los materiales de electrodo en estudio. El conjunto de electrodos preparados (11 electrodos) en este proyecto de investigación se muestran en la **Tabla 3.2**, donde se indican las diferentes variables de estudio en el proceso de preparación.

Tabla 3.2. Electrodo sintetizados a base de Sn, Sb, Gd y Ru en sustrato de titanio (placa y malla).

Electrodos sintetizados		
Temperatura de calcinación constante(600 °C).		Temperatura de calcinación variable (500, 600 y 700°C)
Variación del contenido de Gd en Ti/SnO ₂ -Sb	Variación del contenido de Ru e intercapa RuO ₂ en Ti/SnO ₂ -Sb-Gd	Composición constante en Ti/SnO ₂ -Sb-Gd-Ru
1. Ti/SnO₂-Sb [Sn/Sb(5%)]	5. Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.25%)]	9. Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru [[Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.5%)]
2. Ti/SnO₂-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)]	6. Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.5%)]	
3. Ti/SnO₂-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(2%)]	7. Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.75%)]	
4. Ti/SnO₂-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(3%)]	8. Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.25%)]	

3.3. Estudio Termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA).

El estudio de la descomposición térmica de las soluciones precursoras se realizó a través del análisis termogravimétrico (TGA) y del análisis térmico diferencial (DTA) usando un equipo Perkin Elmer Pyris Diamond TGA/DTA. El análisis se realizó en el intervalo de temperatura 50-700°C bajo una atmósfera de aire estática y una velocidad de calentamiento de 2 °C /min. De las muestras de las 11 soluciones precursoras mencionadas en la sección 3.2.1 fueron elegidos las No. 1-5, 7 y 10 y éstas fueron consideradas como muestras representativas para evidenciar los efectos térmicos de los elementos individuales (Sn, Sb, Gd, y Ru) en la solución precursora y del efecto térmico del dopante Sb en SnO₂ y posteriormente el dopante Gd en SnO₂-Sb y por último el dopante Ru en SnO₂-Sb-Gd.

3.4. Caracterización físico-química.

3.4.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).

Los materiales de electrodo sintetizados fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), utilizando el equipo JEOL JSM-7600F a un voltaje de 15 kV.

3.4.2. Difracción de rayos X (XRD).

Los espectros de difracción de Rayos X de todos los materiales de electrodo fueron obtenidos mediante un difractómetro marca Philips X'Pert, que emite radiación Cu K α , y se hicieron barridos de 2 θ entre 20 a 80°, a 0.02° en 0.05 segundos.

3.4.3. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia electrónica Auger (AES, por sus siglas en inglés).

En los estudios XPS y AES se utilizó una cámara de vacío de 10⁻¹⁰ torr. La fuente de rayos X en la técnica de XPS fue un ánodo de Al K α y para AES se utilizó un cañón de electrones de 500 a 5000 eV. Los espectros AES fueron tomados con una energía primaria de 3 keV y un paso de adquisición de 1 eV en un intervalo de energía de 20 a 1000 eV. Para los estudios XPS de baja resolución se utilizó una energía de paso de 100 eV y para los análisis de alta resolución se utilizó una energía de paso de 50 eV.

3.5. Caracterización electroquímica.

La caracterización electroquímica se realizó por voltamperometría cíclica, determinación del factor de rugosidad mediante medidas de capacitancia, determinación de la pendiente de Tafel respecto a la reacción de evolución de oxígeno y pruebas de vida acelerada. Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron los ánodos sintetizados, el electrodo auxiliar consistió de una barra de grafito y como electrodo de referencia sulfato mercurioso saturado (Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat.) con capilar de Luggin. Los experimentos electroquímicos

fueron realizados con un potenciostato/galvanostato (Marca Voltalab, Mod. PGZ402). La determinación de la pendiente de Tafel con respecto a la reacción de evolución de oxígeno, fue realizada en soluciones de H_2SO_4 0.5 M, mientras que para las pruebas de vida acelerada con H_2SO_4 1M. Voltamperometría cíclica y medidas de capacitancia para determinar el factor de rugosidad se realizaron en Na_2SO_4 0.25 M. Todas las mediciones electroquímicas fueron registradas tomando como potencial inicial el potencial a circuito abierto. Todas las soluciones fueron purgadas con nitrógeno durante 15 minutos antes de cada experimento para evitar la interferencia de oxígeno. La elección del electrolito soporte de Na_2SO_4 y H_2SO_4 se debe a que los iones no pueden ser oxidados en la región de trabajo y por lo tanto no participa en la corriente de oxidación. El tiempo de vida a condiciones aceleradas fue aplicando una densidad de corriente de 20 mA/cm^2 para los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(X\%)}$ y $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ variando la temperatura de calcinación y de 40 mA/cm^2 para los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(X\%)}$.

3.6. Evaluación de la actividad electrocatalítica de los ánodos sintetizados en la oxidación de fenol.

3.6.1. Estudio de electrooxidación de fenol con los ánodos a base de Sn, Sb, Gd y Ru.

La capacidad de electrooxidación de los diferentes ánodos sintetizados se realizó usando fenol como la molécula modelo. La electrooxidación de fenol se llevó a cabo mediante electrólisis a corriente constante, utilizando los diferentes ánodos de malla sintetizados que se describen en la sección 3.2.3. La solución de fenol fue de 100 ppm y como electrolito soporte Na_2SO_4 0.25 M. Una celda en vidrio Pyrex con capacidad de 150 mL fue utilizada y el volumen de muestra fue de 100 mL. Los electrodos, ánodo (electrodos sintetizados) y cátodo (acero inoxidable) se colocaron de forma vertical a una distancia de 3 mm. La electrólisis de fenol se realizó en función del tiempo (0, 0.5, 1, 2 y 3 h). La densidad de corriente aplicada fue de 1.5 mA/cm^2 para los ánodos donde la variable es el contenido de Gd y 3 mA/cm^2 para los ánodos donde la variable es el contenido de Ru y la temperatura de calcinación.

3.6.2. Espectroscopia UV-Vis.

La evaluación de la electrooxidación anódica de fenol con los diferentes ánodos sintetizados se realizó por espectroscopia UV-Vis usando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo lambda 40 en el intervalo de 200 a 600nm. Las soluciones de fenol sometidas a diferentes tiempos de electrólisis fueron analizadas a través de los espectros UV-Vis.

3.6.3. Carbono orgánico Total (TOC).

El análisis del carbono orgánico total se llevó a cabo en el equipo Shimadzu modelo TOCV CSH 5000 para poder determinar el grado de mineralización de las soluciones de fenol (100 ppm/0.25 M de Na_2SO_4) sometidas a electrooxidación con tiempos de electrólisis creciente (0, 0.5, 1, 2 y 3 h).

3.6.4. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La determinación de fenol en función del tiempo de electrólisis fue realizada por cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) con la finalidad de determinar la concentración de fenol e intermediarios de reacción. Se utilizó una bomba Perkin-Elmer series 200 para mezclar las fases móviles acetonitrilo/agua (60/40) y controlar el flujo (6 mL/min). El detector fue un Perkin-Elmer 785 UV/Vis con $\lambda = 270$ nm, las señales resultantes fueron registradas en la interface Perkin-Elmer NCI 900. La columna fue de $5\mu\text{m} \times 150$ mm x 4.6mm modelo Platinum EPS C18 marca Alltech.

CAPITULO 4.

4. Resultados y discusiones.

El conjunto de resultados experimentales que se presentan en este capítulo comprenden: I) El estudio de la descomposición térmica de las soluciones precursoras a base de Sn, Sb, Gd, Ru mediante análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) para obtener las condiciones óptimas de preparación de las películas en el sustrato de Ti; II) El estudio de la influencia del contenido del dopante Gd sobre ánodos de Ti/SnO₂-Sb; III) El estudio del efecto de Ru como segundo dopante para conformar el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru; IV) El estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre las propiedades de la película de Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru y V) Estudio del efecto de la intercapa de RuO₂ entre el sustrato (Ti) y la película (SnO₂-Sb-Gd).

4.1. Estudio de la descomposición térmica de las soluciones precursoras.

El estudio de la descomposición térmica de las soluciones precursoras se realizó mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Las soluciones precursoras se listan en la **Tabla 4.1** y comprenden a las soluciones precursoras que contienen uno y dos o más elementos. La finalidad de analizar el proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras es para comprender el proceso de formación de las películas de óxidos soportados en Ti. Esto permitió establecer las condiciones experimentales de calcinación para la preparación de los ánodos Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb-Gd y Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru.

Tabla 4.1. Soluciones precursoras preparadas a partir del método de Pechini.

Soluciones precursoras.	
1. Sn (100%)	5. Sn-Sb [Sn/Sb(5%)]
2. Sb (100%)	6. Sn-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(2%)]
3. Gd (100%)	7. Sn-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.5%)]
4. Ru (100%)	

4.1.1. Soluciones precursoras que contienen un elemento metálico.

Las curvas TGA de las diferentes soluciones precursoras de Sn, Sb, Gd y Ru (**Fig. 4.1-(a-d)**), muestran un comportamiento similar en cuanto a la pérdida de masa con el incremento en la temperatura. En todos los casos, la masa disminuye con la temperatura hasta un valor en el cual la masa permanece constante con la temperatura. Las curvas TGA de las diferentes soluciones precursoras muestran cambios de masa en diferentes intervalos de

temperatura hasta que la masa es invariable, como se puede observar en la **Fig. 4.1**. Estos cambios de masa, dependen de cada solución precursora, es decir, de cada metal que constituye la solución precursora. Las correspondientes curvas DTGA (derivadas de las curvas TGA) para las distintas soluciones precursoras presentan una mejor resolución para analizar los cambios de masa. En el intervalo de 50 a 700 °C todas las curvas DTGA de cada una de las soluciones precursoras muestran cinco picos característicos en diferentes regiones de temperatura, los cuales están asociados con 5 etapas en el proceso de descomposición térmica. La **tabla 4.2** resume las temperaturas de los máximos sobre las curvas DTGA asociados con las diferentes etapas de la descomposición térmica de las soluciones precursoras (**Fig. 4.1**).

Las temperaturas de los máximos sobre las curvas DTGA (**Fig. 4.1**) son diferentes para cada solución precursora. Se puede observar que para las soluciones precursoras de Sn, Sb, Gd en la **Fig. 4.1. a-c** las etapas 1, 2 y 3 ocurren por debajo de 400 °C mientras que las etapas 4 y 5 se presentan por arriba de 450°C. Un comportamiento diferente es observado para la solución precursora de Ru (**Fig. 4.1.d**), en este caso se observa que las etapas 1 a 3 ocurren por debajo de 300°C y las etapas 4 y 5 ocurren por arriba de 300°C. Tomando como referencia las etapas 1 a 5 de la solución precursora de Sn, se observa un desplazamiento a bajas temperaturas para las mismas etapas de las soluciones precursoras de Sn, Sb, Gd y Ru (**Tabla 4.2**).

En la etapa 2 de las soluciones precursoras de Sn, Sb y Gd y la etapa 3 para la solución precursora de Ru ocurre una pérdida de masa de alrededor del 30% que corresponde al mayor de cambio de masa en comparación con las otras etapas de descomposición térmica. Alrededor del 70% en pérdida de masa ocurre en la etapa 3 para las soluciones precursoras de Sn y Sb, mientras que para las soluciones precursoras con Gd y Ru la misma proporción de pérdida de masa se obtiene en la etapa 4. Después de la etapa 5 se observa que la masa permanece constante con la temperatura y se obtiene a partir de 567°C para la solución precursora de Sn, 547°C para la solución precursora de Sb, 509°C para la solución precursora de Gd y 417°C para la solución precursora de Ru. La masa constante en cada caso sugiere la formación del óxido metálico.

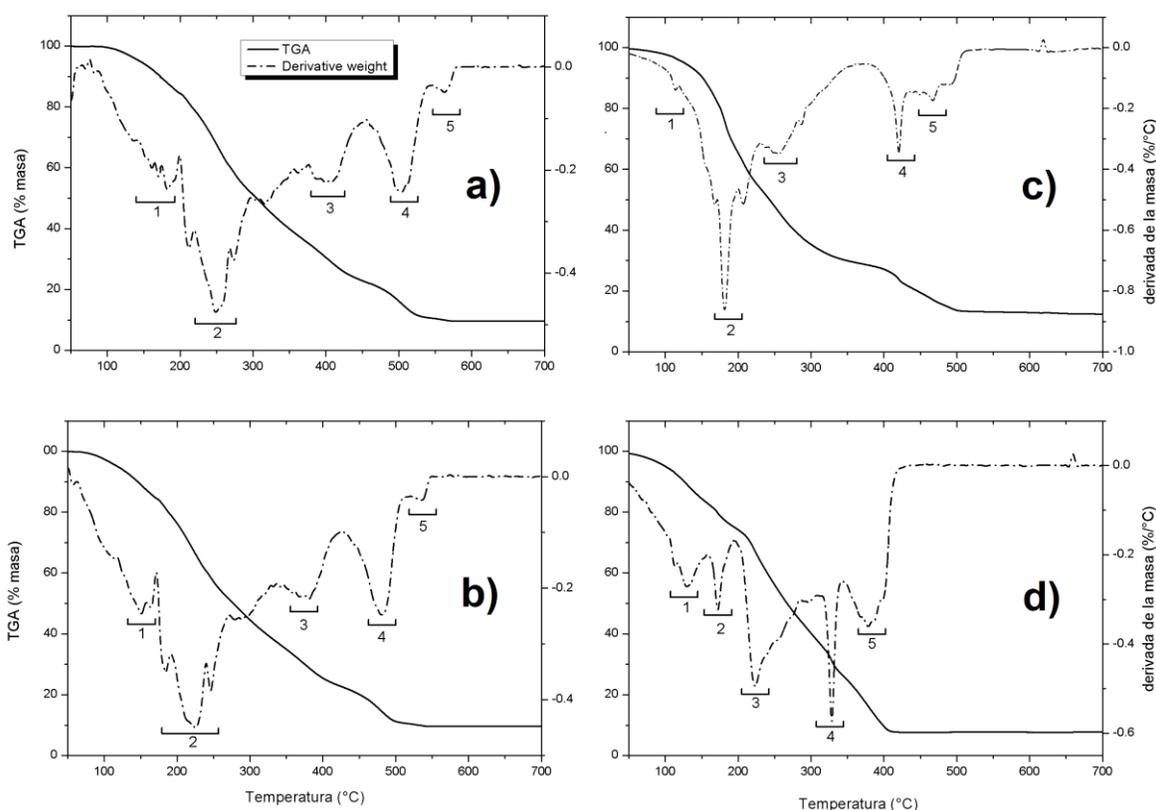


Fig. 4.1. Gráficas TGA-DTGA de las soluciones precursoras: a) Sn, b) Sb, c) Gd y d) Ru a una velocidad de calentamiento de 2°C en condiciones atmosféricas.

Tabla 4.2. Temperaturas de los máximos de las curvas DTGA asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contienen un elemento metálico.

Sol. Precursora	Etapas					M. residual.
	1	2	3	4	5	
	Temperatura (°C)					
Sn	181	246	400	501	563	567
Sb	148	221	378	485	534	545
Gd	120	182	253	423	469	509
Ru	127	172	222	329	380	417

Las gráficas DTA de las soluciones precursoras con Sn, Sb, Gd y Ru se presentan en la **Fig. 4.2**, la cual nos permite detectar los procesos endotérmicos y exotérmicos involucrados en el proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras. Estos cambios energéticos están asociados a las etapas de descomposición en las curvas DTGA de la **Fig. 4.1**. Las curvas DTA en la **Fig. 4.2**, muestran la existencia de procesos endotérmicos por abajo de la temperatura de 260°C y procesos exotérmicos por arriba de esta temperatura. Las etapas de descomposición térmica corresponden a cuatro procesos fundamentales:

- a) Esterificación.

Este proceso endotérmico ocurre por la evaporación de agua debido a la reacción de esterificación. Sobre las curvas DTA vs T (**Fig. 4.2**) un pico endotérmico casi imperceptible aparece alrededor de los 120°C para la solución precursora de Gd y Ru que está asociado al inicio del proceso de esterificación. Entre las temperaturas de 165-185°C, se observan dos picos endotérmicos bien definidos para las soluciones precursoras de Sn y Gd, mientras que para las soluciones precursoras de Sb, Ru aparece un pico casi imperceptible entre las temperaturas 170-180°C, la presencia de estos picos entre 165 y 185°C es asociada con la culminación del proceso de esterificación. Este proceso de esterificación está asociado con la etapa 1 de las curvas DTGA (**Fig. 4.1**) de las soluciones precursoras de Sn y Sb y con la etapa 2 de las soluciones precursoras de Gd y Ru. La intensidad del pico puede asociarse a la velocidad de reacción que ocurre la esterificación.

b) Eliminación de etilenglicol.

En las soluciones precursoras, el etilenglicol se adicionó en exceso respecto al contenido de ácido cítrico. La evaporación de etilenglicol es un proceso endotérmico que ocurre alrededor de 200°C y es asociado con un pico endotérmico en las curvas DTA (**Fig. 4.2**). La curva DTA del precursor de Sb muestra una banda ancha endotérmica entre 180 y 240 °C; en el caso de las soluciones precursoras de Gd y Ru las curvas DTA muestran picos endotérmicos casi imperceptibles. En el caso de la solución precursora de Sn, la curva DTA muestra dos picos agudos endotérmicos alrededor de 170 °C y otro pico endotérmico en 265°C. Considerando que la temperatura de ebullición normal de etilenglicol es de 198°C es razonable asociar los picos endotérmicos alrededor de 200 °C con la evaporación de etilenglicol a partir de la solución precursora, sin embargo, el desplazamiento positivo de los picos endotérmicos respecto de la temperatura de 200°C sugiere la incorporación de etilenglicol a la red polimérica [58], lo que podría inducir que el etilenglicol se evapore a temperaturas más altas. El comportamiento observado en las curvas DTA de las soluciones precursoras (**Fig. 4.2**) está asociado con las curvas DTGA de la **Fig. 4.1**. Así, la evaporación de etilenglicol es asociada con la etapa 2 (**Fig. 4.1**) para las soluciones precursoras de Sn y Sb, mientras que para el caso de las soluciones precursoras de Gd y Ru con la etapa 3 (**Fig. 4.1**).

c) Proceso de combustión.

La combustión de materia orgánica que proviene de las soluciones precursoras es un proceso exotérmico que se origina por el rompimiento de la red polimérica y la consecuente liberación de CO₂, CO y H₂O. Las curvas DTA de las diferentes soluciones precursoras muestran picos exotérmicos por arriba de 260°C (**Fig. 4.2**), el pico exotérmico observado entre 380-400°C, entre 410-420°C y entre 320-330°C sobre las curvas DTA de las soluciones precursoras de Sn, Gd y Ru, respectivamente, es asociado con el proceso de combustión de materia orgánica. Es importante notar que la combustión de materia orgánica es influenciada por la

naturaleza del precursor metálico. En consecuencia, el proceso de combustión de materia orgánica se produce con menor temperatura cuando el precursor metálico es Ru, seguido por Sn y mayor temperatura es requerida para la combustión de materia orgánica del precursor de Gd. La diferencia observada en la temperatura de combustión podría estar relacionada con la fuerza de enlace del complejo formado. En el caso de la solución precursora de Sb, la curva DTA (**Fig. 4.2**) muestra una banda ancha entre 250-400°C y el único pico exotérmico es observado alrededor de 475°C, el cual podría estar asociado con la combustión de materia orgánica. Con relación a las curvas DTGA de la **Fig. 4.1**, el proceso de combustión indicado en las curvas DTA (**Fig. 4.2**) corresponden a la etapa 3 de las curvas DTGA (**Fig. 4.1**) de la solución precursora de Sn y Sb; y a la etapa 4 de las soluciones precursoras de Gd y Ru.

d) Proceso de formación de fase.

La formación del óxido metálico (o formación de fase) es la última etapa del proceso térmico de la solución precursora y es asociado con el pico exotérmico de mayor temperatura sobre las curvas DTA (**Fig. 4.2**). En el caso de la solución precursora de Sn se observa una banda exotérmica entre 400 y 580 °C que antecede un pico exotérmico bien definido en 600°C, ambas componentes podrían estar asociadas con el proceso de formación de fase. En el caso de las curvas DTA de las soluciones precursoras de Ru y Gd, se observa la presencia de un pico exotérmico subsecuente al pico de combustión de materia orgánica con máximos en 394 y 463°C, respectivamente, los cuales corresponden al proceso de formación de fase. En tanto que, para la solución precursora de Sb la curva DTA solo muestra un pico exotérmico en 477°C, el cual podría ser asignado con el proceso de formación de fase de los óxidos metálicos. Los procesos exotérmicos de las curvas DTA de la **Fig. 4.2**, asociados con el proceso de formación de fase corresponden con la etapa 4 para las soluciones precursoras Sn y Sb, y con la etapa 5 de las soluciones precursoras de Gd y Ru en las curvas DTGA de la **Fig. 4.1**. De acuerdo con reportes de investigación sobre la formación de fase de precursores a base de Sn, Sb, Gd y Ru, se ha sugerido que la formación que se produce corresponde a la formación fase de óxidos metálicos: SnO_2 [59], $\text{Sb}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$ [60], Gd_2O_3 [61] y RuO_2 [62].

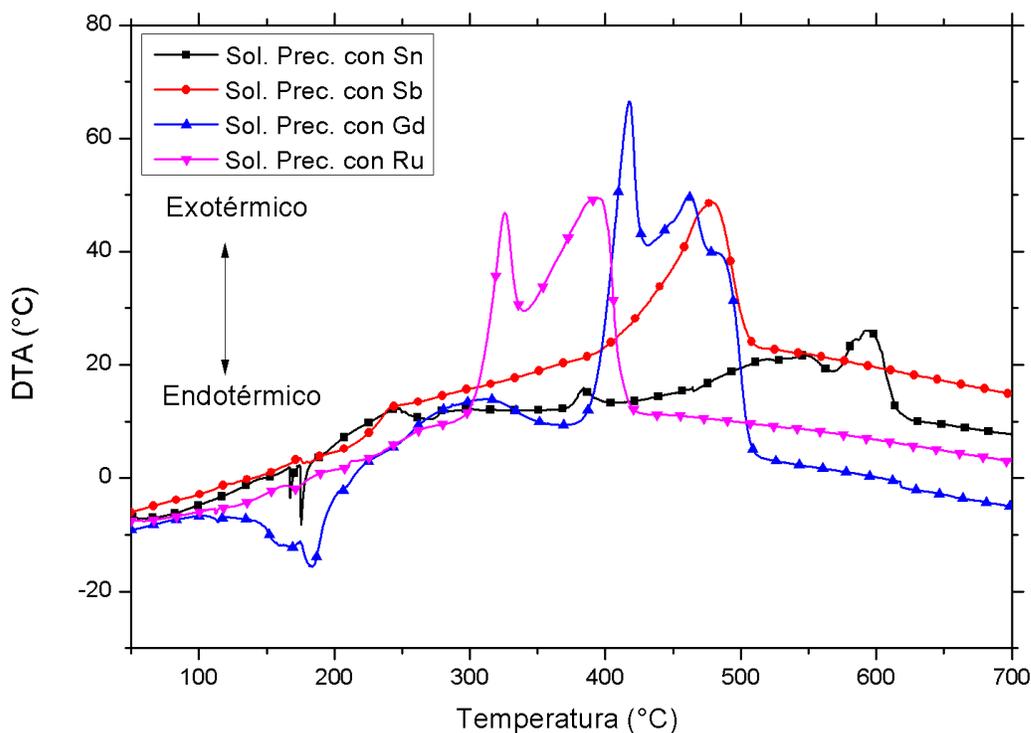


Fig. 4.2. Gráficas DTA de las soluciones precursoras Sn, Sb, Gd y Ru.

4.1.2. Soluciones precursoras que contienen dos o más elementos metálicos.

Las curvas TGA de las soluciones precursoras: a) Sn-Sb, b) Sn-Sb-Gd y c) Sn-Sb-Gd-Ru, muestran la variación porcentual de la masa del precursor con la temperatura, como se muestra en la **Fig. 4.3**. Las curvas TGA dan evidencia de la pérdida de masa del precursor al incrementar la temperatura. En el intervalo de 25 a 700 °C la pérdida de masa de los tres precursores mixtos (Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru) exhiben tres regiones de temperatura características de la pérdida de masa (I, II y III), la región I entre 25 y 300°C, la región II entre 300 y 500°C y la región III entre 500 y 700°C, con pequeñas variaciones en el intervalo de temperatura dependiendo de la solución precursora. En la región III de las curvas TGA más allá de 600°C, la variación de la masa alcanza un valor constante que sugiere la pérdida total de materia orgánica y la formación de los óxidos correspondientes. Las curvas DTGA (derivadas del TGA) para las diferentes soluciones precursoras se muestra en la misma **Fig. 4.3**, asociadas a las respectivas curvas TGA. Las curvas DTGA de cada solución precursora exhibe diferentes máximos (dm/dT) en el intervalo de temperatura de 25 a 700°C, estos máximos presentan diferentes intensidades y dependen de la naturaleza del precursor. Cada máximo de la curvas DTGA es asociado con una etapa. Una inspección de las curvas DTGA de la **Fig. 4.3**, muestra que el número de máximos (o etapas) se incrementa con el número de componentes de la solución precursora, así para la solución de Sn-Sb se observan 6 máximos, para la solución de Sn-Sb-Gd 8 máximos y para solución precursora de Sn-Sb-Gd-Ru 9 máximos. Cada máximo fue etiquetado consecutivamente de acuerdo al orden de aparición sobre las curvas DTGA, es

decir, de menor a mayor temperatura. La **tabla 4.3** resume las temperaturas de cada máximo del proceso de descomposición térmica obtenidas de las curvas DTGA. En correspondencia con las curvas TGA se observa que el número de máximos es diferente en cada región de temperatura. En la solución precursora de Sn-Sb(5%), la región I (curva TGA, **Fig. 4.3**) comprende tres máximos (1-3), la región II se conforma de dos máximos (4,5) y la región III incluye un máximo (6). Es importante notar que los máximos (3), (5) y (6) marcan las transiciones de las regiones I-II, II-III y cuando la masa residual es constante, respectivamente. Para la solución precursora de Sn-Sb(5%)-Gd(2%) la curva DTGA muestra cuatro máximos en la región I (1-3), dos máximos en la región II (5,6) y dos máximos en la región III (7,8), nuevamente se observa que el máximo 4, 6 y 8 corresponden con el cambio de pendiente entre las regiones I-II, II-III y con el inicio de masa constante, respectivamente. Para la solución precursora de Sn-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%), se observan 5 máximos (1-5) en la región I, dos máximos (6-7) en la región II y dos (9) en la región III. En este caso los máximos 5 y 9 muestran las transiciones entre las regiones I-II, y con el inicio de la masa constante de las curvas TGA. De manera general, la pérdida de masa en la región I fue en el intervalo de 20-25%, en la región II la pérdida de masa alcanza el 70% y la masa residual se obtiene en la región III. La masa constante fue alcanzada a las temperaturas de 610, 600 y 631°C para las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, respectivamente, a partir de las cuales se considera la formación de los óxidos metálicos. De acuerdo con las temperaturas asociadas con masa residual constante, se puede afirmar que la presencia de Gd reduce la temperatura en 10°C, mientras que la presencia de Gd-Ru incrementa la temperatura en 21°C, respecto aquella de Sn-Sb.

La **tabla 4.4** muestra las temperaturas asociadas a la masa residual constante de las soluciones precursoras con un solo metal y con más de un componente metálico. Para las soluciones precursoras que contienen un solo metal la temperatura más alta fue para solución de Sn (567°C) y la temperatura más baja fue para Ru (417°C), sin embargo, para las soluciones precursoras con más de un metal las temperaturas a las cuales se alcanza la masa residual constante son significativamente mayores ($600^{\circ}\text{C} \leq t \leq 631^{\circ}\text{C}$). Esto sugiere que la formación de los óxidos mixtos se produce a temperaturas más altas que la formación de los óxidos metálicos individuales.

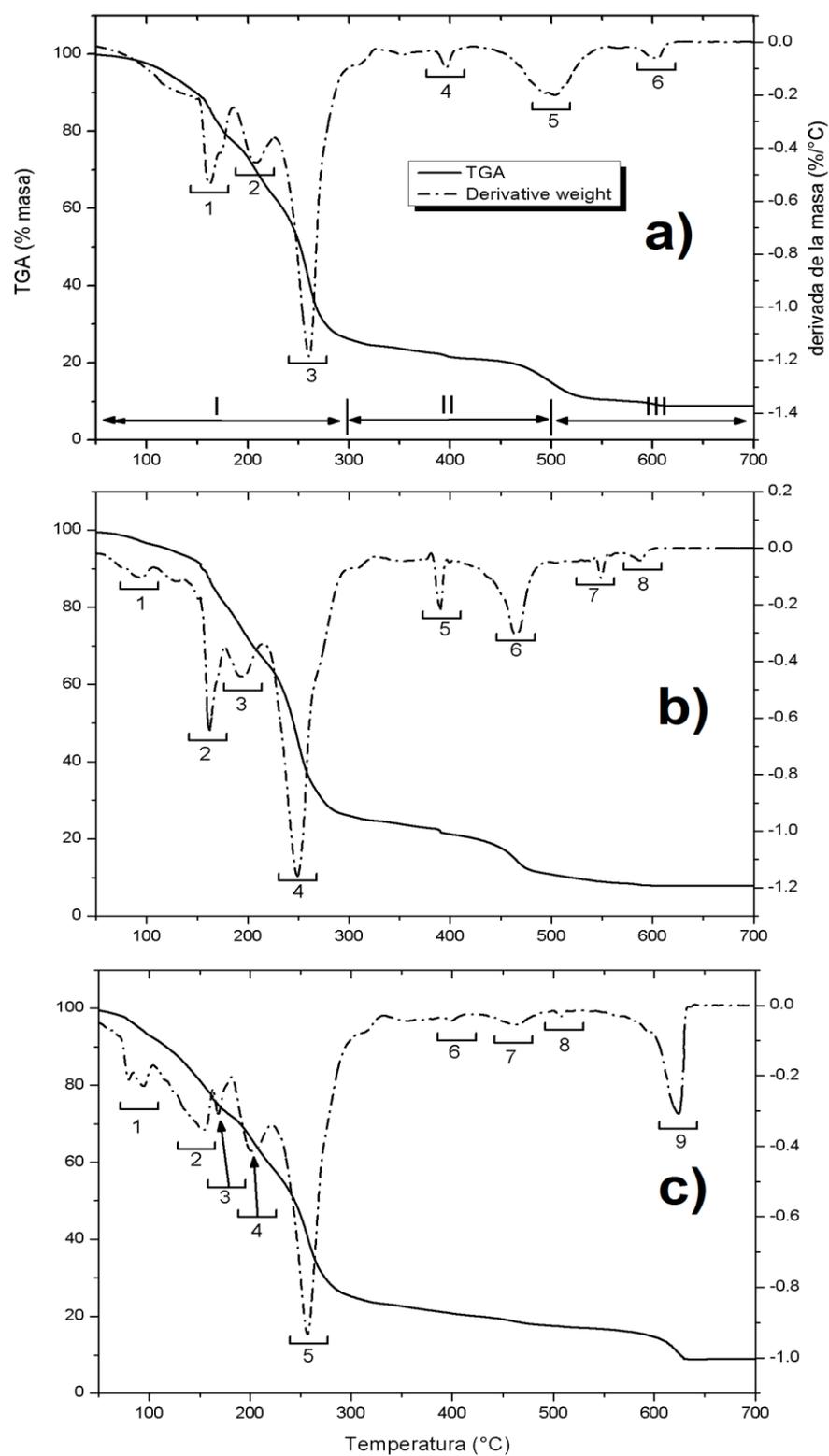


Figura. 4.3. Gráficas TGA-DTGA de las soluciones precursoras a) Sn-Sb(5%), b) Sn-Sb(5%)-Gd(2%) y c) Sn-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%) a una velocidad de calentamiento de 2°C en condiciones atmosféricas.

Tabla 4.3. Temperaturas de los máximos de las curvas DTGA asociadas con las principales etapas del proceso de descomposición térmica de las soluciones precursoras que contienen más de un elemento metálico.

Sol. Precursora	Etapas									
	Temperatura (°C)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	M. residual
Sn-Sb	160	207	260	397	500	603	----	----	----	610
Sn-Sb-Gd	95	164	195	248	390	464	549	587	----	600
Sn-Sb-Gd-Ru	94	153	169	200	258	400	463	508	622	631

*Región I  Región II  Región III 

Tabla 4.4. Temperatura asociada a la masa residual constante obtenida en la etapa final de calcinación de las soluciones precursoras.

Solución precursora	Temperatura (°C)
Sn	567
Sb	547
Gd	509
Ru	417
Sn-Sb	610
Sn-Sb-Gd	600
Sn-Sb-Gd-Ru	631

Las curvas DTA de las soluciones precursoras Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru se muestran en la **Fig. 4.4**, estas curvas muestran picos negativos y positivos en diferentes regiones de temperatura, los cuales son asociados con procesos exotérmicos y endotérmicos durante la descomposición térmica de las soluciones precursoras. Las curvas DTA presentan procesos endotérmicos por debajo de la temperatura de 300°C y procesos exotérmicos a temperaturas mayores a 300°C. Las curvas DTA de las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru (**Fig. 4.4**) son analizadas considerando cinco procesos fundamentales: pérdida de humedad, el proceso de esterificación, la pérdida del exceso de etilenglicol, el proceso de combustión y el proceso de formación de fase:

a) Pérdida de humedad.

La pérdida de humedad en las soluciones precursoras es un proceso endotérmico. Este proceso se produce a consecuencia de la absorción de humedad del precursor, debido a las propiedades higroscópicas de la solución precursora, y depende principalmente de la naturaleza y concentración de los metales [63]. Esto se debe que el ion metálico a pesar de estar formando un complejo con el ácido cítrico, con el tiempo, tiende a hidratarse. Las curvas DTA (**Fig. 4.4**) de las soluciones precursoras Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru solamente presentaron éste proceso endotérmico alrededor de la temperatura de 95°C y está relacionado con el máximo (1) de las curvas DTGA (**Fig. 4.3**). Para la solución precursora de Sn-Sb, la ausencia del pico endotérmico en la curva DTA (**Fig. 4.4**) y el máximo en la curva DTGA (**Fig. 4.3**), sugiere que tal sistema no absorbe humedad como ocurre con las soluciones precursoras de Sn-Sb-Gd y Sn-

Sb-Gd-Ru.

b) Proceso de esterificación.

El proceso de esterificación (proceso endotérmico) de las soluciones precursoras mixtas (Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru) es asociada con los picos endotérmicos en las curvas DTA localizados entre 160 y 185°C (**Fig. 4.4**). Este proceso ocurre en el mismo intervalo de temperatura para las soluciones precursoras que contienen un solo metal. Por lo tanto, el proceso de esterificación al parecer no es afectado por la presencia de otros dopantes metálicos. El proceso de esterificación observado en soluciones precursoras mixtas está relacionado con los máximos 1, 2 y 2-3, de las curvas DTGA (**Fig. 4.3**) para las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, respectivamente.

c) Eliminación de etilenglicol.

La eliminación del excedente de etilenglicol en las soluciones precursoras mixtas se produce en el intervalo de temperatura de 200 a 300°C y es asociado con los picos endotérmicos que se observan en las curvas DTA de la **Fig. 4.4**. La eliminación de etilenglicol podría ocurrir en dos etapas, una inicial con la evaporación de etilenglicol alrededor de 200°C y otra final alrededor de 270°C, esas etapas están ligadas a los máximos 2-3, 3-4 y 4-5 en las curvas DTGA (**Fig. 4.3**) de las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, respectivamente. La diferencia de temperatura entre los picos endotérmicos (200 y 270°C) sugiere que la evaporación conlleva una fracción de etilenglicol que no se incorporó a la red polimérica y otra fracción que se incorpora a la red y requiere de mayor temperatura a la de ebullición normal (198°C) [58].

d) Proceso de combustión.

El proceso de combustión de materia orgánica a partir de las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru es asociado con el pico exotérmico alrededor de 400°C sobre las curvas DTA de la **Fig. 4.4**. Este proceso está relacionado con las etapas 4, 5 y 6 de las respectivas curvas DTGA de la **Fig. 4.3**. El proceso de combustión de las soluciones mixtas se produce de forma similar a las soluciones precursoras de metales independientes.

e) Proceso de formación de fase.

El proceso de formación de fase a partir de las soluciones precursoras implica la formación de óxidos metálicos. Las curvas DTA de las soluciones precursoras (**Fig. 4.4**) muestran un pico exotérmico entre 450-550°C que es asociado al proceso de formación de fase. Este pico podría corresponder a la etapa inicial de formación de SnO₂. El pico exotérmico alrededor de 600°C, cuando la masa residual es invariable, en las curvas DTA de las soluciones precursoras Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru puede estar asociado a una transición de fase de Sb (curvas TGA, **Fig. 4.3**). En particular, el pico exotérmico

alrededor de la temperatura de 610°C podría estar relacionado a la transición de fase de Sb_2O_3 a Sb_2O_4 dentro de la red de SnO_2 ya que a altas temperaturas es lógico suponer que no existen pérdidas de masa atribuidas a la materia orgánica, como lo indica su curva DTGA de la **Fig. 4.3**. Imanoka y col. [64] asumieron una transición de fase de Sb_2O_3 a Sb_2O_4 entre las temperaturas de 565-585°C, llevando a cabo un análisis térmico de Sb_2O_3 , y los resultados de estos investigadores sugiere la formación de fase de Sb_2O_4 a la temperatura de 610°C. Cada uno de estos procesos exotérmicos están vinculados a las etapas 5-6, 6-7-8 y 7-8-9 para las curvas DTGA (**Fig. 4.3**) de soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, respectivamente. Los porcentajes molares de los dopantes Sb, Gd y Ru son igual o menor al 5% respecto al contenido de Sn. Se asume que la fase predominante corresponde al SnO_2 ya que los dopantes Sb, Gd y Ru se incorporan a la estructura cristalina de SnO_2 y debido a las pequeñas cantidades agregadas de los dopantes no forman una fase separada. Una hipótesis del producto final de las soluciones precursoras de Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru, puede ser solamente la fase de SnO_2 ya que los dopantes Sb, Gd y Ru se incorporan a la estructura cristalina de SnO_2 , y debido a las pequeñas cantidades agregadas, no forman una fase separada.

Es importante mencionar que las diferencias de temperatura en los procesos de esterificación, evaporación de etilenglicol y combustión de materia orgánica para las soluciones precursoras con un metal o mixtos puede estar relacionado a que tan fuertemente está ligado el átomo metálico al ácido cítrico. Para el caso del desplazamiento en la temperatura de los picos máximos del proceso de formación de fase para las soluciones precursoras con en metal estaría asociado a la entalpía de formación de los óxidos SnO_2 , Sb_2O_5 , Gd_2O_3 y RuO_2 ($\Delta H_{f(\text{kcal/mol})} = -138.8, -232.3, -434.9$ y -72.9 , respectivamente) [65] que es una propiedad característica para cada elemento Sn, Sb, Gd y Ru en las soluciones precursoras, mientras que para el caso de las soluciones precursoras mixtas los elementos dopantes Sb, Gd y Ru solo podrían afectar la velocidad de cristalización para la formación de fase del SnO_2 .

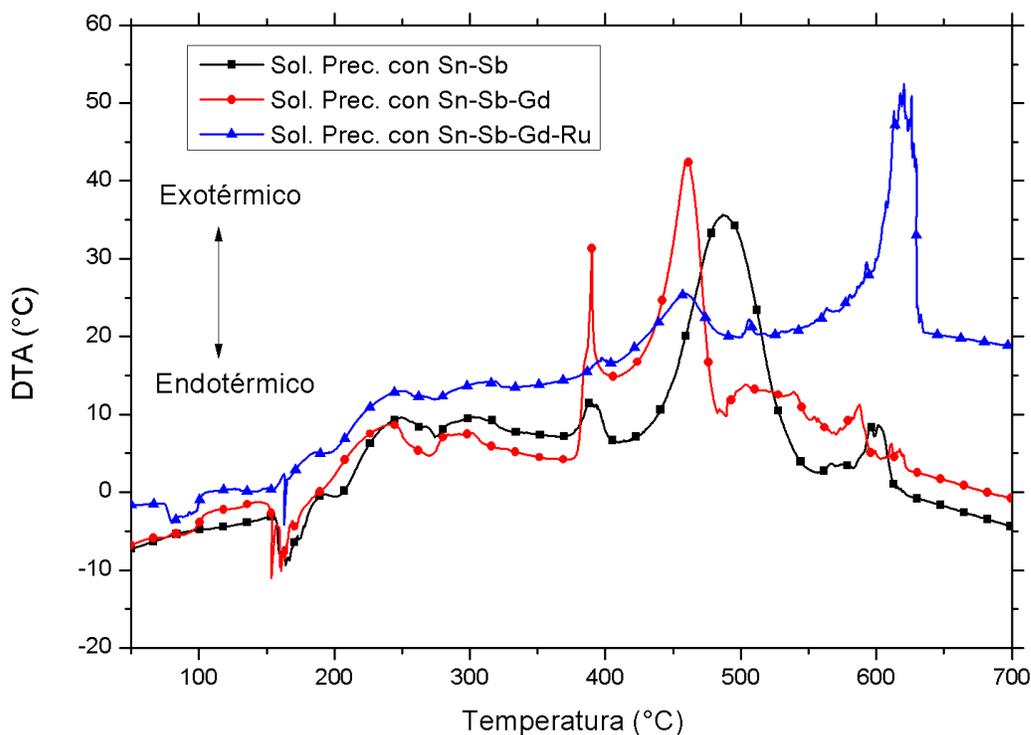


Fig. 4.4. Gráficas DTA de las soluciones precursoras Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru.

La masa final esperada a partir de las soluciones precursoras (Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru) fue calculada asumiendo la formación de los óxidos correspondientes: SnO_2 , Sb_2O_4 , Gd_2O_3 , RuO_2 . Estos valores son comparados con los valores de la masa final experimental de cada una de las soluciones precursoras. La masa final experimental corresponde aquella masa invariable que se obtiene en la etapa final del proceso de calcinación. La **tabla 4.5** reporta la masa final esperada y masa final obtenida experimentalmente de cada una de las soluciones precursoras. El porcentaje de variación entre la masa teórica esperada y masa final experimental es menor o igual a 2.45% en el límite mayor de variación que corresponde al sistema Sn-Sb-Gd, el límite inferior de variación fue de 0.55% para el sistema Sn-Sb-Gd-Ru. Por consiguiente, considerando que el porcentaje de variación entre la masa final teórica y experimental es relativamente pequeña, la formación de los óxidos propuestos es altamente probable. Un caso especial corresponde a la solución precursora de Sb debido a que el tipo de óxido formado podría corresponder a Sb_2O_3 , Sb_2O_4 o bien a una mezcla de ambos óxidos podría estar presente a consecuencia de la mezcla de fases $\text{Sb}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{O}_4$ [60]. No obstante, este resultado contrasta con otro estudio reportado [66], en el cual se encontró concentraciones bajas de Sb después del proceso de calcinación, tal diferencia en masa ha sido relacionada con la sublimación de Sb en atmósferas deficientes de oxígeno, cuando se produce el cambio de fase Sb_2O_3 a Sb_2O_4 [67]. La menor diferencia entre masa final esperada y obtenida experimentalmente se obtuvo con la solución precursora de Sn-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%), en este caso, el Ru

parece inducir la nucleación y crecimiento gradual de la fase de SnO₂, al desplazar el máximo de cristalización a temperaturas mayores, evitando la sublimación Sb que ocurre a temperaturas menores de 500°C [67, 68].

Tabla 4.5. Masas finales teóricas y experimentales obtenidas a partir de las soluciones precursoras sometidas a calcinación entre 25 y 700 °C. Velocidad de calentamiento: 2 °C/min en condiciones atmosféricas.

Solución precursora	% masa final		Diferencia
	Teórica	Experimental	Teórica-experimental(%)
Sn	9.61	8.1	1.51
Sb	8.86	9.53	-0.66
Gd	14.05	12.99	1.06
Ru	7.78	7.59	0.19
Sn-Sb [Sn/Sb(5%)]	10.14	8.82	1.32
Sn-Sb-Gd [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(2%)]	10.29	7.84	2.45
Sn-Sb-Gd-Ru [Sn/Sb(5%)] [Sn/Gd(1%)] [Sn/Ru(0.5%)]	10.24	9.69	0.55

4.1.3. Conclusión.

- El análisis TGA-DTA de las soluciones precursoras preparadas por el método de Pechini nos muestra que existen principalmente 4 etapas de descomposición térmica: 1) eliminación de agua debido a la reacción de esterificación, b) evaporación de etilenglicol, c) combustión de la materia orgánica y d) formación de óxido metálico.
- La temperatura asociada con las masas residuales que se obtienen en el proceso de calcinación dependen del metal y de la combinación de metales en el precursor.
- Para soluciones precursoras con más de un metal (Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru) la temperatura a la cual se obtiene la masa residual es mayor que la temperatura registrada para los precursores individuales. Por tanto, la formación de óxidos mixtos requiere de mayor energía que la formación de óxidos individuales. Se asume que la presencia de Sb, Gd y Ru modifican la velocidad de formación de fase de SnO₂.
- La masa residual obtenida en el proceso de calcinación es consistente con las masas de los óxidos de: SnO₂, Sb₂O₄, Gd₂O₃, RuO₂. Por tanto, los valores obtenidos de masa final y esperada en el proceso de calcinación sugieren que es posible controlar el nivel de dopaje con los elementos Sb, Gd y Ru en la red de SnO₂, mediante el método de preparación de Pechini.

4.2. Síntesis de ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) dopados con Gd. Influencia del contenido de Gd.

El punto central en esta etapa de la investigación consistió en analizar la influencia del contenido de Gd sobre las propiedades del sistema Ti/SnO₂-Sb(5%). Los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) dopados con Gd fueron sintetizados a partir de las soluciones precursoras a base de Sn-Sb-Gd preparadas por el método de Pechini (3.2.1). Las soluciones de SnO₂-Sb(5%) fueron dopadas con diferentes cantidades de Gd. El contenido de Gd fue de 1 a 3% molar respecto al contenido de Sn. Los ánodos sintetizados se denotan por: Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(0%); Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%); Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%) y Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(3%). El procedimiento de síntesis de las películas de SnO₂-Sb(5%)-Gd sobre el sustrato de titanio se ha descrito en la sección 3.2.3. La temperatura de calcinación del sistema precursor-sustrato fue constante (600 °C) durante 3 horas con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

4.2.1. Caracterización físico-química de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) dopados con Gd .

4.2.1.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDS).

La **figura 4.5** muestra las micrografías SEM de las películas SnO₂-Sb variando el contenido de Gd y depositadas en Ti: a) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(0%), b) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%), c) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%) y d) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(3%). En todos los casos, sea ausencia o presencia de Gd la morfología de las películas muestra características similares, presentan un aspecto de “lodo seco” agrietado, típico para el tipo de electrodos y preparados por el método de Pechini [69]. Se ha sugerido que las grietas superficiales probablemente surgen durante la contracción de la resina polimérica carbonizada y/o por el esfuerzo mecánico causado por los distintos coeficientes de dilatación térmica entre la película y el sustrato [70]. Comparativamente se observa que a medida que aumenta el contenido de Gd, la superficie es más agrietada como puede observarse en las micrografías de la **Fig. 4.5**.

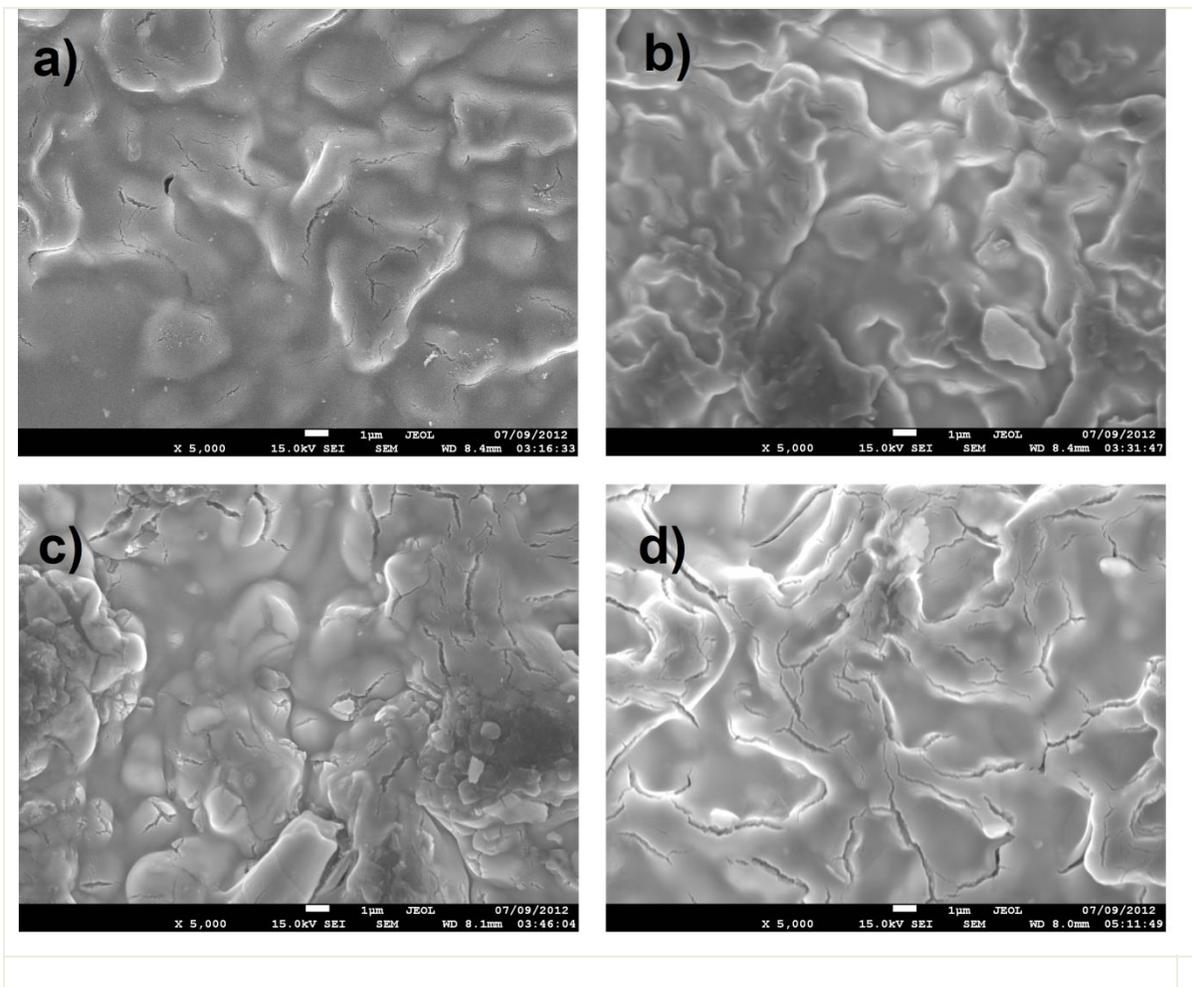


Fig. 4.5. Micrográficas SEM obtenidas a 5000x de ampliación, variando el contenido de a) Gd(0%), b) Gd(1%), c) Gd(2%) y d) Gd(3%) calcinados a una temperatura de 600°C en condiciones atmosféricas.

En la Fig. 4.6 a-d se muestran los espectros EDS de las películas de los ánodos a diferentes contenido de Gd. Las líneas representativas de los elementos O(K_{α} =0.52 keV), Sn(L_{α} =3.44keV), Sb(L_{α} =3.60keV) fueron observadas en todos los espectros lo cual confirma la presencia de estos elementos en la película. Es importante señalar que las líneas de los elementos atómicos Sn y Sb se encuentran convolucionados, debido a la cercanía entre las energías de ionización, cuya diferencia es de 1.6keV entre Sn y Sb y por esa razón, solo es posible observar una sola línea de energía para ambos elementos y [59]. Espectros EDS con comportamientos similares fueron encontrados para un sistema Ti/SnO₂-Sb [70]. La línea espectral Gd (L_{α} =6.05) fue encontrada solamente en las películas de los ánodos con contenido de Gd al 2 y 3%, pero no para aquella con Gd al 1%. Esto puede estar relacionado al bajo contenido de Gd(1%) que supera el límite de detección del equipo. La presencia de C(K_{α} =0.27 keV) en la película probablemente se debe a una incompleta remoción del carbono durante el proceso de calcinación, quedando atrapado dentro de la película oxidada [71] o CO₂ adsorbido en la superficie. En todas las muestras la línea de Ti (K_{α} =4.50 keV) es observada esto sugiere que alcanza la superficie del sustrato a través de las grietas o bien el haz de electrones atraviesa la película oxidada (1-7µm) y entonces

alcanza a detectar el soporte metálico Ti. Una diferencia notable en los espectros EDS de la Fig. 5.6 a-d es la disminución de la intensidad de la línea alrededor de 3.5keV (correspondiente a Sn o Sb) en el ánodo con Gd(1%), comparado a las demás muestras, que podría estar relacionado a un menor contenido de Sn o Sb en la superficie.

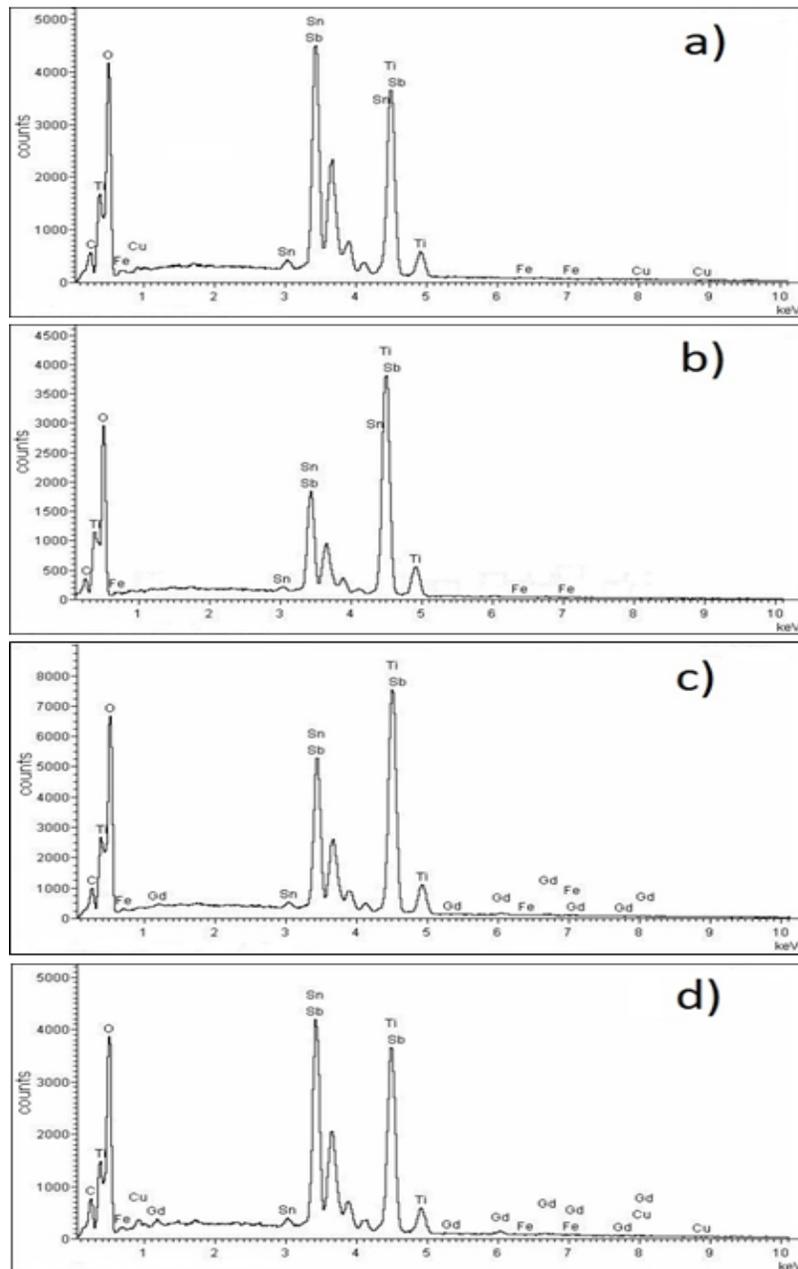


Fig. 4.6. Espectros EDS correspondiente a las muestras a) Gd(0%), b) Gd(1%), c) Gd(2%) y d) Gd(3%) manteniendo Sn/Sb(5%) constante, a una amplificación de 1000 aumentos

A partir de los espectros EDS (**Fig. 4.6 a-d**), los porcentajes atómicos de los componentes en las películas fueron obtenidos utilizando el software del equipo “INCA Energy Software” para cada línea de los elementos detectados. La **tabla 4.6** muestra los porcentajes

atómicos O, (Sn+Sb) y la relación Sn+Sb/O. Una vez obtenidos los porcentaje de los elementos de Sn, Sb y O, es posible establecer la relación (Sn+Sb)/O en las diferentes películas que constituyen los ánodos: Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(0%), Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%), Ti/SnO₂-Sb-Gd(2%) y Ti/SnO₂-Sb-Gd(3%), la cuales se presentan en la **tabla 4.6**. Los resultados muestran que la presencia de Gd incrementa el porcentaje superficial de oxígeno y disminuye el porcentaje Sn-Sb, respecto a SnO₂-Sb. Adicionalmente, se observa que el contenido porcentual de Sn-Sb disminuye, mientras que el contenido oxígeno en la superficie de la película se incrementa conforme aumenta el contenido de Gd, consecuentemente, la relación de (Sn+Sb)/O disminuye desde 1.70 hasta 1.02. Considerando la fase dominante en la película oxidada como SnO₂, y que los dopantes Sb Y Gd son capaces de integrarse a la red de SnO₂ sin formar una fase separada. El enriquecimiento de oxígeno en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) puede estar relacionado a la formación de SnO₂ estequiométrico, el cual es inducido por la disminución de vacancias de oxígeno en la red del SnO₂. Por el contrario, la disminución del contenido de oxígeno para Ti/SnO₂-Sb-Gd(2%) y Ti/SnO₂-Sb-Gd(3%) sugiere un aumento superficial o segregación en la película de Sn+Sb.

Tabla 4.6. Concentración porcentual atómica de los elementos Sn+Sb y O en la película de los ánodos.

Ánodo	Concentración atómica (%).		
	O	Sn+Sb	(Sn+Sb)/O
Gd(0%)	49.55	50.45	0.98
Gd(1%)	62.77	36.78	1.70
Gd(2%)	57.75	41.42	1.39
Gd(3%)	50.02	48.81	1.02

4.2.1.2. Difracción de rayos X (XRD).

La **Figura 4.7** muestra los difractogramas de las películas SnO₂-Sb con diferente contenido de Gd sobre sustrato de Ti: a) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(0%), b) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%), c) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%) y d) Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(3%). En todos los difractogramas las señales corresponden a la posición de los planos cristalográficos 110, 101, 200 y 211 concuerda de la fase tipo casiterita del SnO₂ de acuerdo a la carta Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) No. 00-041-1445. Adicionalmente, se observan picos adicionales correspondientes a Ti metálico (JCPDS-No. 00-044-1294) que corresponde al soporte de la película y TiO₂ con estructura tipo rutilo (JCPDS No. 00-021-1276) probablemente formado con la oxidación de Ti durante el proceso de calcinación. En relación a Gd, los difractogramas de la **Fig. 4.7**, no muestran evidencia de formación de fase separada, esto sugiere que el dopante Gd es capaz de introducirse en la estructura tipo tetragonal de SnO₂. Investigaciones recientes han demostrado que Gd no forma una fase separada de SnO₂ hasta una concentración de Gd menor o igual a 6.25% molar [72, 73]. Los difractogramas en la **Fig. 4.7**, muestran una disminución de la intensidad relativa de los planos 110, 101 y 211, efecto inducido al incrementar el contenido de Gd al ánodo Ti/SnO₂-Sb. Cabe señalar que el plano 200 correspondiente a SnO₂ (2θ=37.95) se encuentra convolucionado con el plano 002 de Ti (2θ=38.422) y no es posible diferenciarlo.

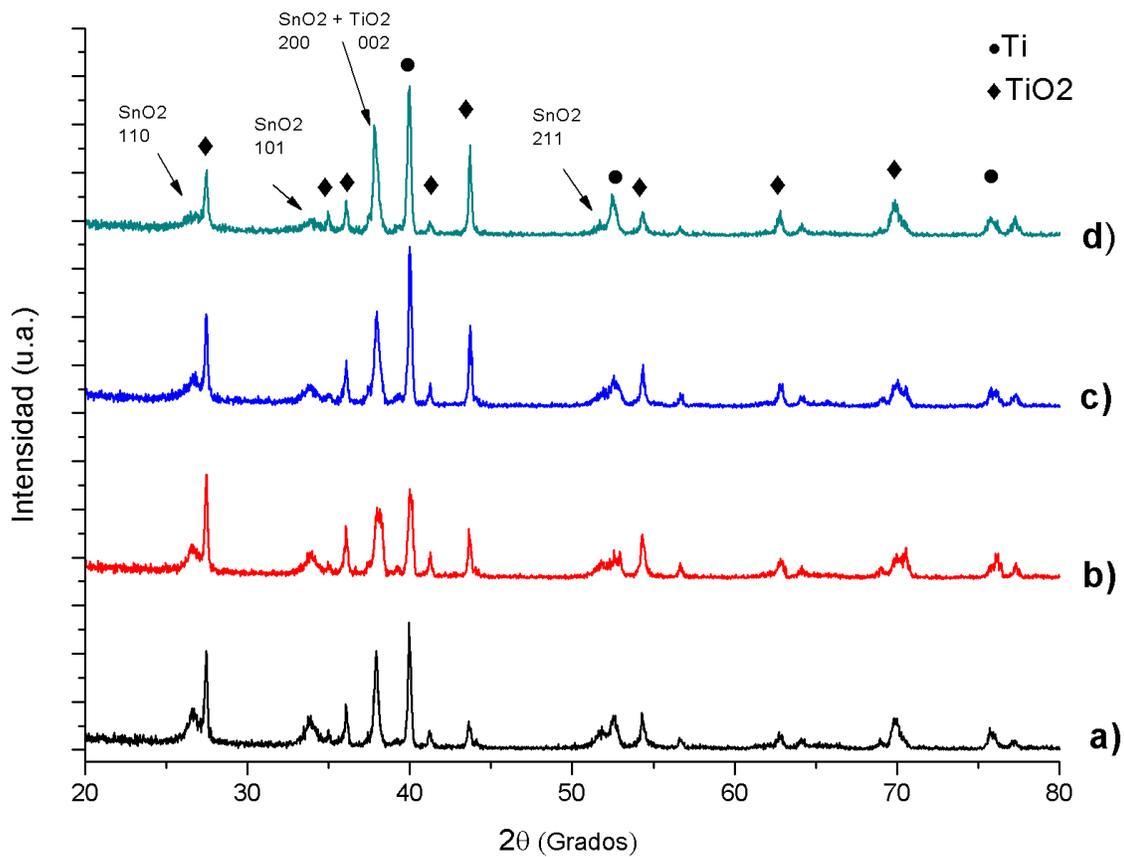


Fig. 4.7. Difractogramas de los ánodos Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al a)0%, b)1%, c)2% y d)3% molar.

Los principales planos cristalográficos de la estructura tipo casiterita del SnO₂ se muestran en la **Fig. 4.8**. La presencia de Gd en la matriz de SnO₂-Sb modifica los planos cristalográficos de la estructura casiterita y esas modificaciones dependen del contenido de Gd. La relación de los átomos de Sn y O en SnO₂ es diferente dependiendo el plano cristalográfico presente, así por ejemplo, para los planos 110, 101, 200 y 211 la relación Sn/O es 2Sn/2O, 2Sn/3O, 4Sn/3O y 3Sn/3O, respectivamente. Es evidente, que el plano 101 tiene mayor contenido de oxígeno por átomo de Sn con 2 átomos Sn por cada 3 átomos O. Por otro lado, de acuerdo a los difractogramas de la **Fig. 4.7** y como se mencionó en el párrafo anterior, hubo un decaimiento en la intensidad relativa de los planos cristalográficos 110, 101 y 211 a medida que aumenta el contenido de Gd y puede estar relacionado a una disminución en la cristalización o inhibición en el crecimiento de la estructura tipo casiterita del SnO₂ debido a la distorsión en los planos de red.

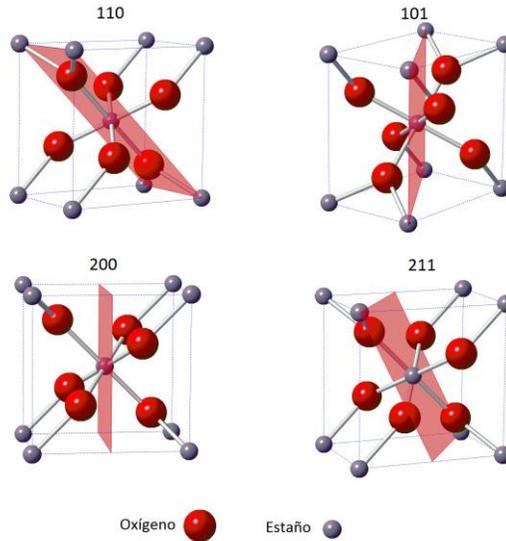


Fig. 4.8. Estructura tipo casiterita del SnO₂, con sus principales planos cristalográficos.

El análisis cuantitativo de los efectos de Gd sobre las propiedades estructurales de SnO₂ se realizó a través del cálculo de los parámetros de red y volumen de la celda unitaria de una celda tipo tetragonal (**Tabla 4.7.**). La distancia interplanar calculada mediante la ley de Bragg, entre 2 índices de Miller (hkl), relacionado a los planos cristalográficos estudiados, son sustituidos en la ecuación $1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2$ para una estructura tipo tetragonal, entonces, es posible obtener las incógnitas o parámetros de red “a” y “c”, para un sistema de ecuaciones de 2X2. El volumen para una celda tipo tetragonal es obtenido por la formula $V = a^2c$. Los parámetros de red estándar del SnO₂ puro para una estructura tipo tetragonal (casiterita) son: a=4.738, c=3.187 y el volumen de celda $V=71.55 \text{ \AA}^3$ (JCPDS 00-041-1445).

Tabla 4.7. Parámetros de red y volumen de celda unitaria calculados para una red de SnO₂.

Ánodo	Parámetro de red		$V_{\text{celda}} (\text{\AA})^3$
	a(Å)	c(Å)	
Gd(0%)	4.683	3.263	71.490
Gd(1%)	4.682	3.260	71.393
Gd(2%)	4.668	3.277	71.360
Gd(3%)	4.697	3.237	71.329

Los parámetros de red y el volumen de celda de SnO₂-Sb(5%) y de SnO₂-Sb(5%) dopado con Gd, muestran notables diferencias. Con respecto a SnO₂-Sb, es posible observar un decremento del parámetro “a” en ánodos con presencia de Gd al 1 y 2%, mientras que con Gd al 3%, un incremento de éste. Para el caso del parámetro “c”, comparados con respecto a SnO₂-Sb, éste es prácticamente invariable para el que contiene Gd al 1 %, mientras que con Gd

al 2 y 3% este disminuye. Estas modificaciones en los parámetros de red se manifiestan en el volumen de celda. De acuerdo con los valores obtenidos de volumen de celda en función del contenido de Gd (**tabla 4.7**) se observa que a medida que incrementa el contenido de Gd el volumen de celda disminuye siguiendo una relación de proporcionalidad inversa entre porcentaje de Gd y volumen de celda.

El comportamiento observado en las modificaciones estructurales de SnO₂ y SnO₂-Sb inducidas por el dopante Gd es consistente con otros estudios. Reportes de la preparación de SnO₂ dopado con Gd [73] y SnO₂ dopado con Eu [74] encontraron el mismo efecto al incrementarse el contenido de Gd, es decir, el decremento en el volumen de celda. Considerando que la red de SnO₂ presenta vacancias de oxígeno y el Sn en la red puede coexistir con las valencias II y IV [75], entonces el comportamiento de decrecimiento del volumen de celda conforme incrementa el contenido de Gd puede estar asociado con la modificación de la relación de iones Sn⁴⁺(0.69Å)/Sn²⁺(1.12Å) en la red inducida por el contenido de Gd cuyo radio iónico (Gd³⁺) es de 0.94 Å. Comparativamente, el radio iónico de Gd³⁺ (0.94 Å) es mayor que el radio iónico de Sn⁴⁺ (0.69 Å), pero menor que el radio iónico de Sn²⁺ (1.12 Å), por lo tanto, la variación en la relación Sn⁴⁺/Sn²⁺ producida por la incorporación de Gd en la matriz de SnO₂ podría ser responsable del decremento en el volumen de celda con el incremento en el contenido de Gd. SnO presenta una estructura tetragonal con parámetros de red a=b=3.8029 y c=4.8382 y un volumen de celda de 69.9702 Å³ [34] que es menor comparado SnO₂, por lo tanto, el decrecimiento del volumen puede estar relacionado a un aumento del contenido de Sn²⁺ inducido por el incremento del contenido de Gd. También ha sido ampliamente aceptado que un incremento de Sb³⁺[0.76 Å] da como resultado vacancias de oxígeno y reducción de Sn⁴⁺ a Sn²⁺ en la superficie del material [76] y este incremento de Sb³⁺ puede ser inducido por la introducción de Gd a SnO₂-Sb.

Los resultados obtenidos muestran que el Gd es capaz de incorporarse a la red de SnO₂ (tipo casiterita). Conforme incrementa el contenido Gd, disminuye el volumen de celda unitaria lo cual indica distorsión de la estructura del cristal, es decir, la formación de defectos en la red de SnO₂ y no hay evidencia de formación de una fase separada de Gd₂O₃.

4.2.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).

Los espectros Auger de las películas de SnO₂-Sb con diferente contenido de Gd se observan en la **Fig. 4.9**. Los espectros son presentados en su forma derivada en la que aparecen transiciones Auger típicas de los elementos químicos provenientes de la película C (KLL), O (KLL), Sn (MNN), Sb (MNN) y Gd (MNN). Estas transiciones Auger fueron identificadas en el libro “Handbook of Auger electron Spectroscopy” [77]. La señal correspondiente a Gd (MNN) fue amplificada e insertada la **Fig. 4.9**, ya que es poco perceptible debido a los bajos niveles de dopaje. Esta señal no es observada en el espectro Auger de Ti/SnO₂-Sb (**Fig. 5.9-a**). Los espectros Auger de las películas de SnO₂-Sb con diferentes contenidos de Gd (**Fig. 5.9 b-d**) muestran las transiciones C (KLL), O (KLL), Sn (MNN), Sb (MNN) y Gd (MNN). Se observa que conforme incrementa el contenido de Gd (1 al 3%) las señales disminuyen su intensidad y este efecto es más marcado en las señales C(KLL), Sn(MNN), O(KLL). La variación de la intensidad de pico ha sido observada en otros trabajos y este comportamiento ha sido explicado a través de un cambio de la carga o estado de oxidación del átomo [78, 79]. Por lo tanto, el

comportamiento de los espectros Auger de las películas de SnO₂-Sb en función del contenido de Gd sugiere un cambio en la carga en estado de oxidación de átomos en la red.

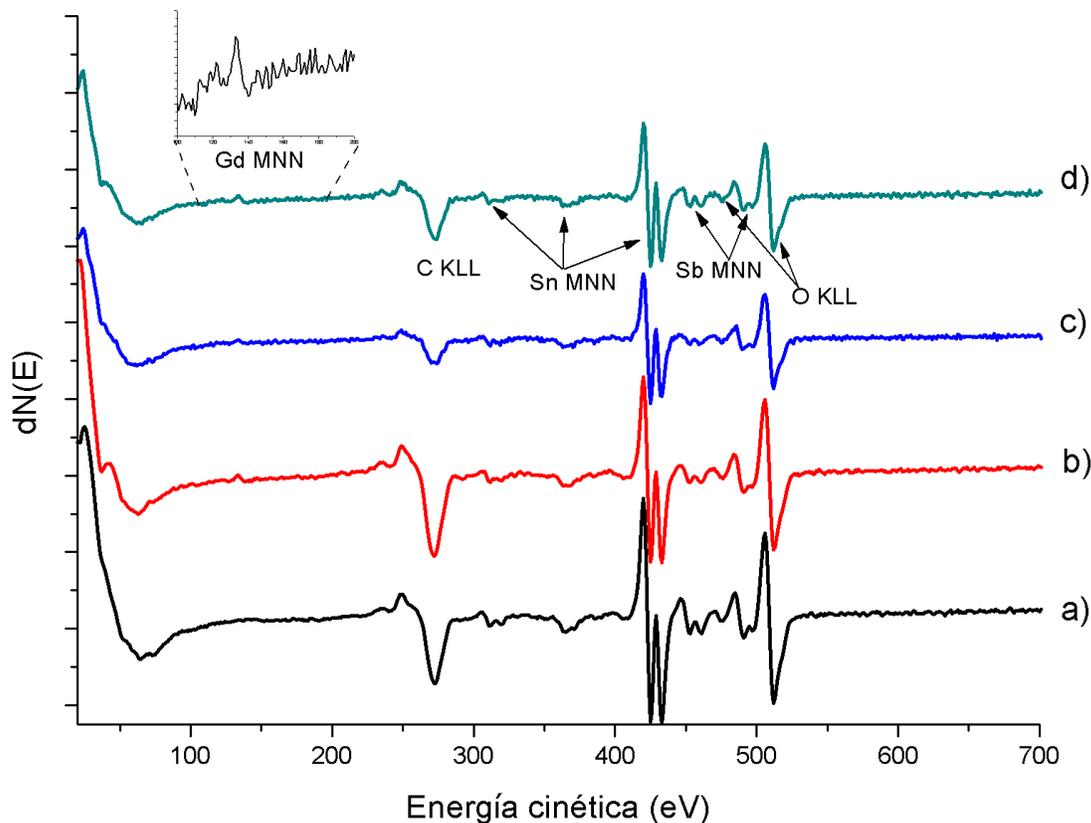


Fig. 4.9. Espectros Auger en su forma derivada de las películas Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al a)0%, b)1%, c)2% y d)3%.

4.2.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros generales XPS de las películas de los ánodos con diferente contenido de Gd se muestran en la Fig. 4.10 y en ella aparecen los picos de fotoemisión de los elementos (C_{1s}, O_{1s}, Sn_{3d}, Sb_{3d} y Gd_{4d}) y las transiciones Auger (Sb MNN, Sn MNN y O MNN). Los picos fueron identificados en el libro “Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy” [80]. En todos los espectros XPS de la Fig. 4.10 se muestra como un inserto el espectro de alta resolución de los picos Sn_{3d}, mientras que la señal de alta resolución de Gd_{4d} se integra como inserto en los espectros de las películas de Ti/SnO₂-Sb dopadas con Gd (Fig. 4.10 b-d) y del pico O_{1s} el cual está traslapado con Sb 3d_{5/2}.

El análisis cuantitativo de los espectros XPS consiste en un análisis químico elemental de la superficie de las películas. Como primer paso, para llevar a cabo el análisis cuantitativo fue necesario primero la extracción del background de los espectros de alta resolución, el cual se llevó a cabo mediante el método de Shirley [81]. Después el pico Sb 3d_{5/2}+O_{1s} fue deconvolucionado usando el software OriginLab. Del pico (Sb 3d_{5/2} + O_{1s}) se obtuvieron tres

gaussianas correspondientes al Sb 3d_{5/2}, al oxígeno adsorbido en la superficie (O_{ads}) y oxígeno en la red de SnO₂, (O_{red}). Los parámetros utilizados para deconvolucionar fueron la relación en la intensidad Sb 3d_{5/2}/3d_{3/2}=1.5, así como la separación del spin orbital de 9.3 eV entre 3d_{5/2} y 3d_{3/2} [80]. Además, para identificar los estados de oxidación de Sb⁵⁺ y Sb³⁺ fue deconvolucionado el pico Sb 3d_{3/2} posicionando los centros de las gaussianas en 540.1eV (Sb⁵⁺) y 539.2eV (Sb³⁺) [82]. La deconvolución de las señal (Sb 3d_{5/2} + O_{1s}) y de la señal Sb 3d_{5/2}, se muestran en las **figuras 4.11 y 4.12**, respectivamente. Finalmente, fueron calculadas las áreas bajo la curva para los picos O_{1s}, Sn_{3d}, Sb_{3d} y Gd_{4d} la cual es proporcional a la intensidad del pico del elemento “k” identificado como “I_k”.

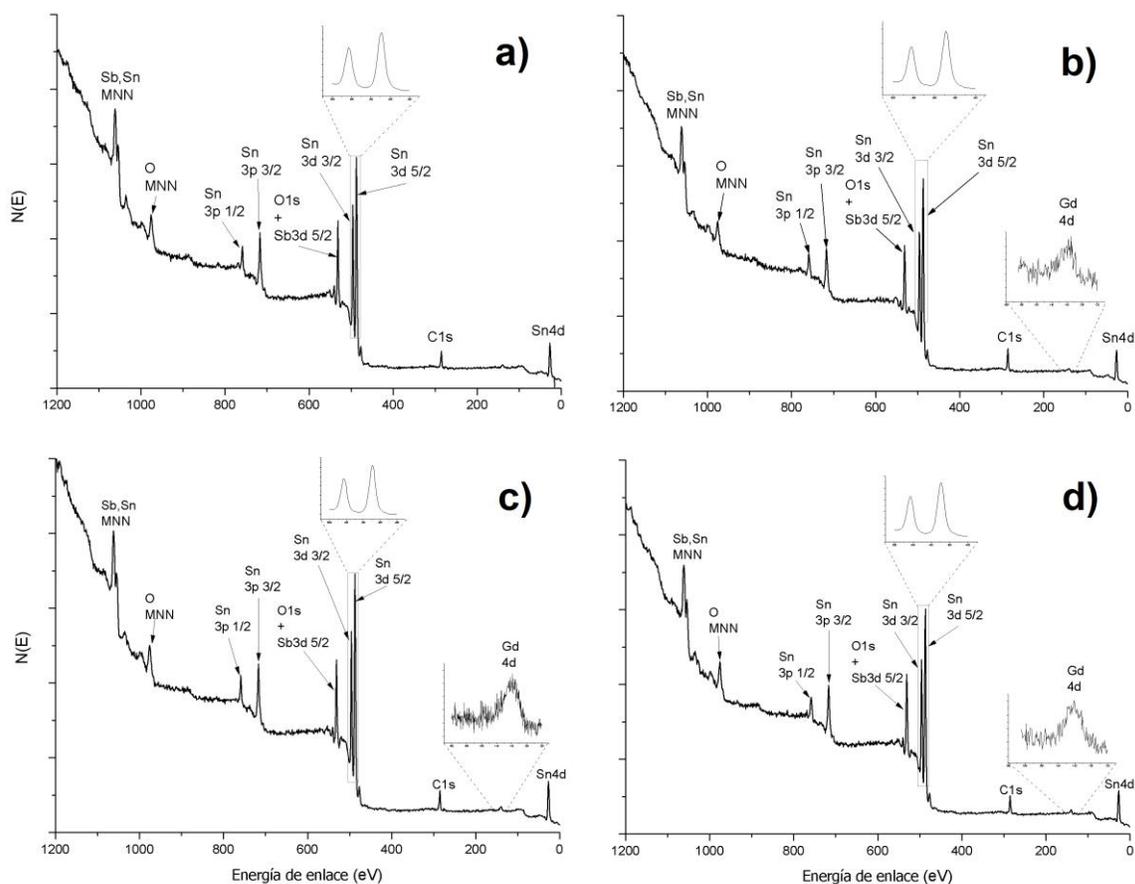


Fig. 4.10. Espectros generales de XPS, con la inserción de los espectros de alta resolución de los picos Sn 3d y Gd 4d, de las muestras Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%, incisos a), b), c) y d), respectivamente.

El procedimiento para realizar la cuantificación de los elementos presentes en la película se basa en la fórmula:

$$I_k = I_o \eta \sigma_k \lambda_k T(E_k) \quad (4.1)$$

Donde I_o es la intensidad de rayos X (una constante), η es la densidad atómica de la muestra, σ_k es la sección eficaz de fotoionización, λ(E_k) es el camino libre medio inelástico o IMFP (por sus siglas en inglés), T(E_k) es la función transmisión del equipo y I_k es la

intensidad o área debajo de la curva del pico del elemento “k” [81]. El valor $\lambda(E_k)$ fue calculado de acuerdo a la ecuación TPP-2M propuesta por Tanuma[81] para el compuesto SnO_2 . Para mayor información de la ecuación TPP-2M puede consultarse el apéndice. La sección eficaz de fotoionización (σ_k) se obtuvo de acuerdo a los valores reportados por Scofield en 1976 [81]. Reordenando la ecuación anterior es posible calcular la concentración del elemento (C_x) “n” a partir de $C_x = I_k/I_o\sigma_k\lambda_kT(E_k)$. Al producto $\sigma_k\lambda_kT(E_k)$ se le llama factor de sensibilidad relativo teórico (S_i).

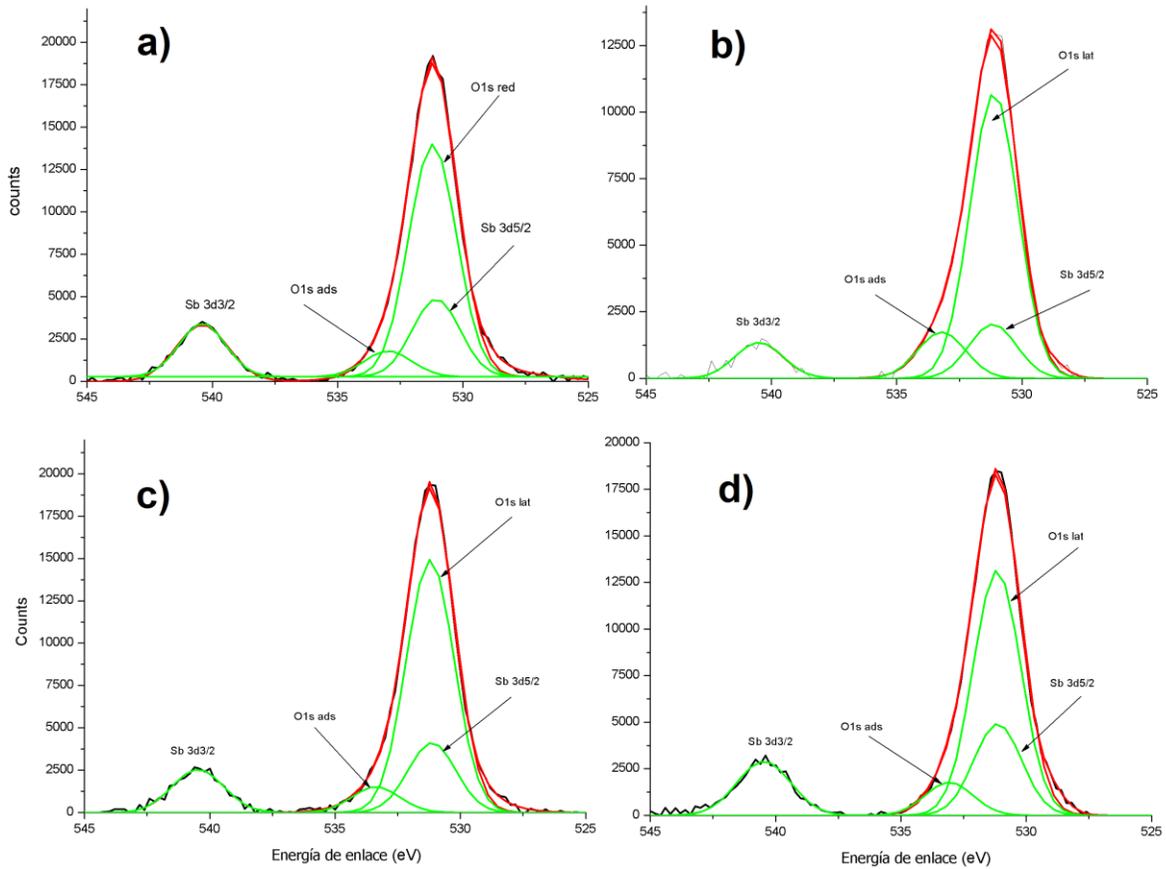


Fig. 4.11. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico $\text{O}_{1s} + \text{Sb } 3d_{5/2}$ correspondiente a las muestras $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ dopado con Gd: al a) 0, b) 1, c) 2 y d) 3%, molar.

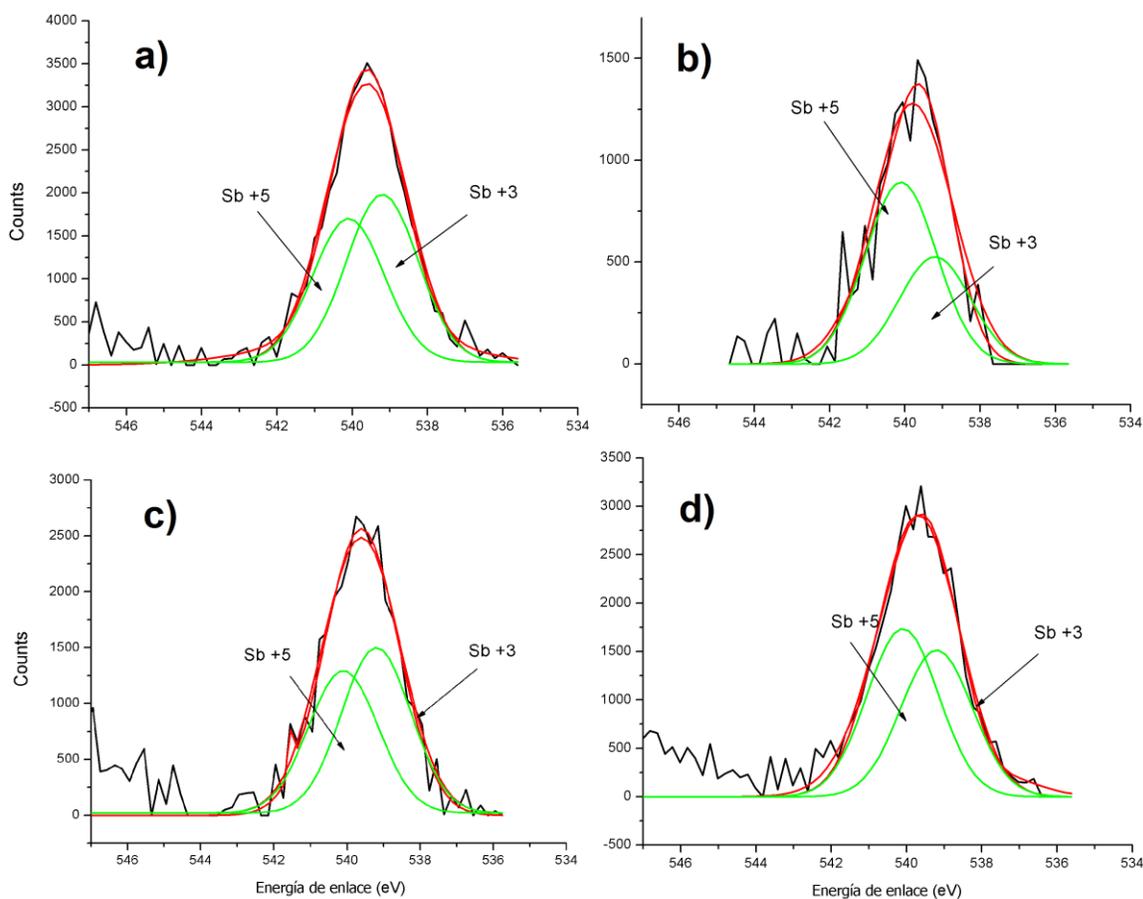


Fig. 4.12. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico Sb $3d_{3/2}$ correspondiente a las muestras Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd: a) 0, b) 1, c) 2 y d) 3% molar.

La **tabla 4.8** resume la concentración elemental de Sb, oxígeno en la red (O_{red}) y oxígeno adsorbido (O_{ads}) presentes en la superficie de la película, en relación al elemento estaño (Sn), para los ánodos Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%. La relación de Sb con respecto a Sn+Sb en la superficie del ánodo, fue menor para el ánodo con Gd al 1% y 2% comparado al electrodo de control con Gd al 0%, mientras que para el caso con Gd al 3% fueron valores similares. Este comportamiento probablemente se debe a que el ánodo Gd al 1% incorpora en el interior de la película o bulk mayor proporción de Sb⁺⁵ (0.60Å) que sustituye parcialmente a Sn⁺⁴ (0.69Å). Al parecer ocurre un cambio en el límite de solubilidad de Sb en la red de SnO₂ [70, 71] provocado por Gd. Entonces un aumento de la segregación de Sb en la superficie puede esperarse cuando ha sobrepasado el límite de solubilidad de Sb en el interior de la película de SnO₂ y estas modificaciones de la solubilidad son inducidas por el dopante Gd. El enriquecimiento de Sb en la superficie puede conducir a una capa con diferentes propiedades químicas y físicas (conductividad, resistencia, banda prohibida, potencial químico, etc.) que la del interior de la película [83, 84].

Leite y col. [83] sugieren que el estado de oxidación Sb⁺⁵ (0.60Å) puede estar presente en mayor proporción al interior de la película o bulk, principalmente porque sustituye más

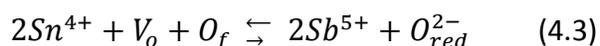
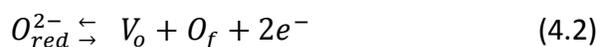
fácilmente a Sn^{+4} por las similitudes de los radios iónicos y el estado de oxidación Sb^{+3} (0.76Å) al tener un mayor radio iónico, pueden sustituir los iones de estaño de la superficie o en las fronteras de grano [84]. Cuando la cantidad de iones Sb^{+5} y Sb^{+3} son equivalentes y la relación $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ es casi la unidad como son los ánodos dopados al 0, 2 y 3% de Gd (**Tabla 4.8**) [85] suponen que antimonio se presenta la formación de la fase SbO_2 en la superficie y se debe a la mezcla equimolar de Sb_2O_3 y Sb_2O_5 y aunque la fase de SbO_2 no aparece como fase separada en los espectros de XRD, argumentan es posible su formación debido a que la energía superficial es menor que la energía de transición de fase.

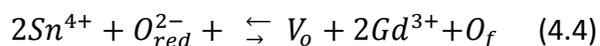
La vacancias de oxígeno en el SnO_2 , es el defecto atómico predominante y la concentración de estos defectos determina las propiedades catalíticas de este material [86]. Un mayor relación $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ supone un mayor contenido de Sb^{+5} dentro de la red de SnO_2 favorecerá la donación o portación de más electrones en el ánodo Gd(1%), mejorando la conductividad de la película [86] y al mismo tiempo que las vacancias de oxígeno son inhibidas. La menor relación de Sb con respecto a Sn en su superficie del ánodo Gd(1%) y al mismo tiempo una mayor relación de (O_{red}) con respecto a los metales y de oxígeno adsorbido(O_{ads}) con respecto al total de elementos ($\sum n_i = \text{Sn, Sb, Gd y } O_{\text{red}}$) supone mayor cantidad de oxígeno dentro del “bulk” de SnO_2 lo cual juega un papel juega un papel importante en el proceso de electro oxidación[31].

Tabla 4.8. Análisis cuantitativo de las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ dopados con Gd: 0, 1, 2 y 3% .

Ánodo	Concentración elemental (%mol)				Relación atómica	
	Sb^{5+}	Sb^{3+}	$\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$	$\text{Sb}/\text{Sn}+\text{Sb}$	$O_{\text{red}}/\text{Metales}(\text{Sn,Sb and Gd})$	$O_{\text{ads}}/\sum n_i$
Gd(0%)	46.12	53.88	0.85	8.34	1.42	6.08
Gd(1%)	62.89	37.11	1.77	5.02	1.51	8.90
Gd(2%)	46.28	53.72	0.76	6.74	1.39	5.59
Gd(3%)	53.40	46.60	1.14	8.86	1.35	7.20

Las vacancias de oxígeno en el SnO_2 permite la quimisorción de oxígeno de los $\bullet\text{OH}$ adsorbidos hacia la red del SnO_2 , denotando al oxígeno en la red como (O_{red}). La ecuación (4.2) ilustra la formación de vacancias en la red a través de la relación entre O_{red}^{2-} vacancias de oxígeno (V_o) y los átomos de oxígeno libre ($O_f=O_2$) en el SnO_2 puro, cuando un oxígeno de la red (O^{2-}) se elimina, se libera O_f (O_2) y se forma una vacancia. Se ha reportado que la presencia de Sb^{5+} o tierras raras cambia la relación estequiométrica de la cantidad de V_o en la red cristalina del SnO_2 [53, 54]. En la ecuación (4.3), cuando dos átomos de Sn^{4+} son reemplazados por dos Sb^{5+} , un V_o y un O_f , son eliminados para integrar un O_{red}^{2-} y mantener la carga balanceada; mientras que un proceso opuesto ocurriría cuando dos Sn^{4+} son reemplazados por dos átomos de Gd^{3+} como se muestra en la ecuación 4.4.





En la ecuación 4.3, el ion pentavalente (Sb^{5+}) sustituyen al ion Sn^{4+} proporcionando más electrones en exceso que pueden donar y al mismo tiempo las vacancias naturales de oxígeno son suprimidas. Aunque los iones Gd^{3+} con valencia menor a Sn^{4+} pueden causar un efecto opuesto en las vacancias de oxígeno en la red, el ánodo con Gd al 1% parece no afectar la tendencia causada por Sb^{5+} . Sin embargo, a concentraciones mayores de Gd al 1% efectivamente ocurre un proceso de formación de vacancias de oxígeno como se ilustra en la ecuación 4.4 y se puede constatar en la **tabla 4.8**.

4.2.2. Caracterización electroquímica.

4.2.2.1. Voltamperometría cíclica.

La **figura 4.13** muestra los perfiles voltamperométricos de los ánodos Ti/ SnO_2 -Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución Na_2SO_4 0.25 M registrados en el intervalo de potencial de -0.1 a 1.6 V/ESM a una velocidad de 50 mV/s. En el intervalo de potencial de -0.1 a 1.1 V/ESM los voltamperogramas de todos los electrodos (Ti/ SnO_2 -Sb(5%)-Gd(X%)) exhiben corrientes despreciables, la corriente que fluye corresponde a la densidad de corriente capacitiva, sin embargo, entre 1.1 y 1.6 V la corriente anódica se incrementa bruscamente conforme el potencial se aproxima a 1.6 V, esta corriente es asociada con la reacción de evolución de oxígeno y la curva i-E muestra una pequeña histéresis durante el barrido inverso de potencial. La influencia del contenido de Gd se manifiesta sobre la región de potencial de 1.1 a 1.6 V, es decir, en la región de potencial donde ocurre la reacción de evolución de oxígeno (REO) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. El potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno, sobre los diferentes electrodos, es prácticamente el mismo, las variaciones son despreciables como se observa en el inserto de la **Fig. 4.13** y en la **tabla 4.9**, por consiguiente, el potencial de inicio de la REO sobre Ti/ SnO_2 -Sb(5%) no es afectada por el contenido Gd ($0 \leq x\% \leq 3\%$). El efecto del contenido Gd se manifiesta sobre la intensidad de la densidad de corriente en el intervalo de potencial de 1.1 a 1.6V, asociada con la reacción de evolución de oxígeno; la mayor intensidad de corriente se produce en ausencia de Gd (Ti/ SnO_2 -Sb(5%)-Gd(0%)) y la intensidad de corriente disminuye conforme se incrementa el contenido de Gd; cuando el contenido de Gd es de 2 y 3 % la diferencia en la intensidad de corriente es mínima y el comportamiento de las curvas i-E es prácticamente el mismo. Este comportamiento indica que el contenido de Gd inhibe, en cierto grado, la reacción de evolución de oxígeno como consecuencia de un aumento en la resistencia a la transferencia de carga. Ghosh y col. [87] encontraron que al incrementar el contenido de Gd en SnO_2 aumenta la resistencia eléctrica significativamente, limitando la transferencia de carga. Lo anterior, está relacionado con el decremento de los sitios activos para la transferencia de carga que limitan el proceso de la reacción de evolución de oxígeno. Los voltamperogramas obtenidos en la **Fig. 4.13**, son consistentes con aquellos reportados por otros autores para electrodos de SnO_2 -Sb [88, 89].

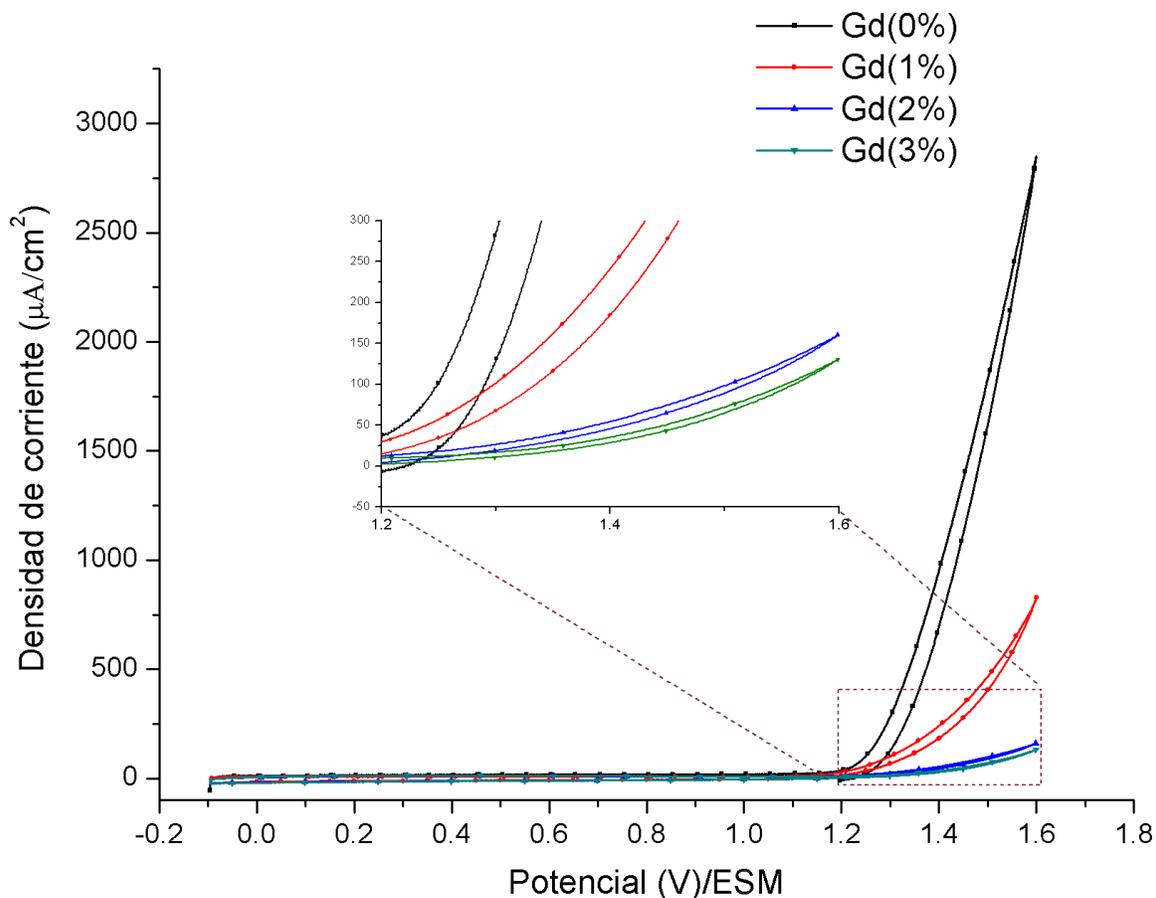


Fig. 4.13. Voltamperogramas cíclicos de los ánodos Ti/SnO₂-Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución Na₂SO₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.

Tabla 4.9. Potenciales de inicio para la reacción de evolución de oxígeno para los ánodos Ti/SnO₂-Sb con distinto contenido de Gd en Na₂SO₄ 0.25 M.

Electrodo	E(V)/MSE
Gd(0%)	1.17
Gd(1%)	1.15
Gd(2%)	1.20
Gd(3%)	1.21

4.2.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).

El gráfico de $\log(i)$ vs η (sobrepotencial, $\eta = E - E_{eq}$) corresponde al gráfico de Tafel, es útil para evaluar parámetros cinéticos (coeficiente de transferencia (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0)). La relación lineal de $\ln(j)$ vs η tiene una pendiente $(1-\alpha)nF/2.3RT$ para el proceso anódico y una pendiente $\alpha nF/2.3RT$ para el proceso catódico, ambos segmentos lineales extrapolan al intercepto $\log(j_0)$. La estimación de los parámetros cinéticos nos permiten evaluar la actividad electrocatalítica de los ánodos Ti/SnO₂-Sb con diferente contenido de Gd para la reacción de evolución de oxígeno (REO). Más información detallada de cómo encontrar estos parámetros cinéticos se encuentra en

el apéndice A. Las curvas de polarización $\eta-\log_{10}(j)$ para cada ánodo con diferente contenido de Gd se muestran en la **figura 4.14**. El intervalo para evaluar las pendientes de Tafel fue entre 1.3 y 1.4 V que es la zona donde se inicia la reacción de evolución de oxígeno. Se observa que alrededor de 1.45 V ocurre un desvío de la linealidad de las pendientes de Tafel, lo cual puede estar relacionado a la no compensación por caída óhmica o por la formación de burbujas en la superficie del ánodo que impide la transferencia de carga [90]. Las curvas $\eta-\log(j)$ muestran desplazamiento hacia mayores densidades de corriente intercambio cuando el contenido de Gd tiende a cero, como se puede observar a través de la **figura 4.14** y en la **tabla 4.10**.

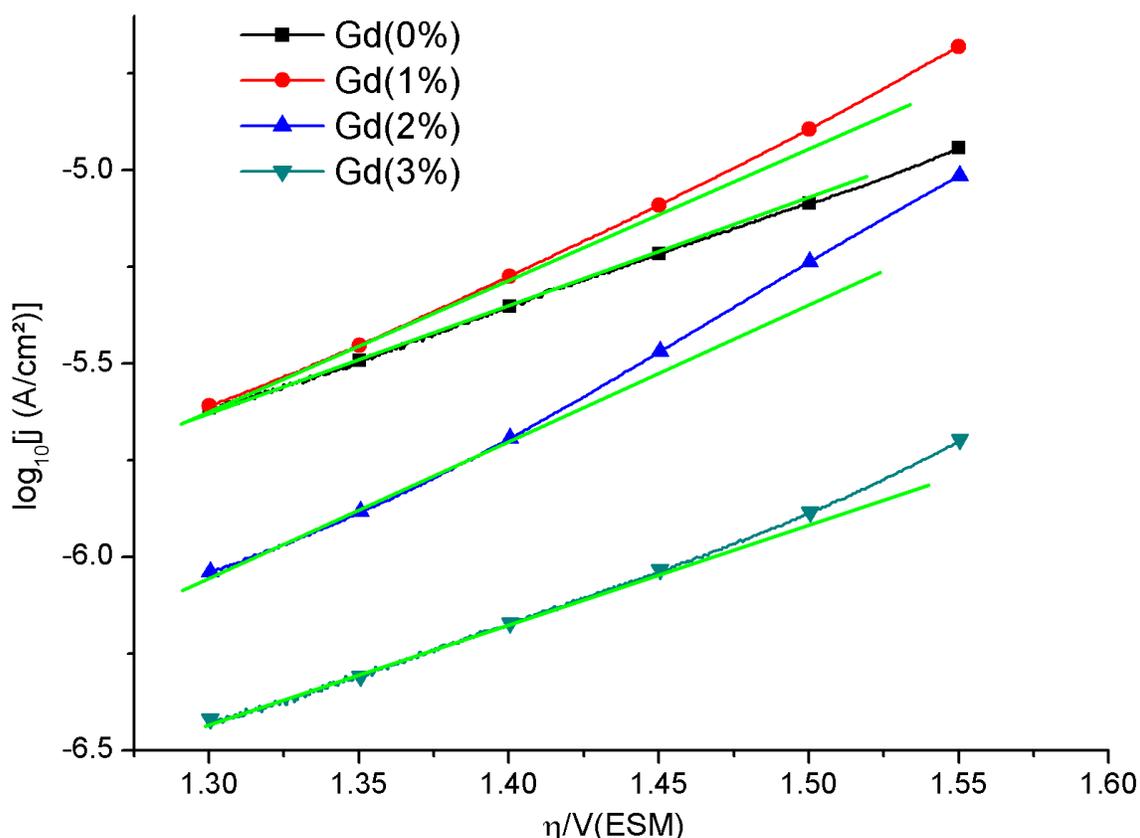
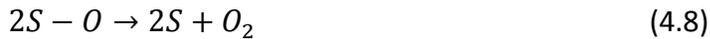
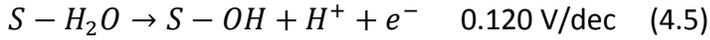


Figura 4.14. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de electrodos Ti/SnO₂-Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución de H₂SO₄ 0.25 M a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.

Los valores calculados de pendiente de Tafel ($b=(1-\alpha)nF/2.3RT$), coeficiente de transferencia electrónica (α) y densidad de corriente de intercambio (j_o), a partir de las curvas de polarización (**Fig. 4.14**), se resumen en la **tabla 4.10**. El valor de b es similar para los ánodos con Gd al 1 y 2% con valores cercanos a 0.120 V/década, mientras que para el caso de ánodos con Gd al 0 y 3% presentan valores cercanos a 0.160 V/década. En reciprocidad al valor de b , los valores de α conservan la misma tendencia, siendo α cercana a 0.5 para los ánodos con Gd al 1 y 2% y 0.37 para los ánodos con Gd al 0 y 3%. Sin

embargo, el valor de la densidad de corriente de intercambio fue mayor para el ánodo con Gd al 1%.

El mecanismo generalizado para las etapas de la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido, así como sus respectivos valores de pendientes de Tafel, lo describen las siguientes ecuaciones [44]:



La ecuación 4.5 corresponde a la ruptura del agua y a la adsorción de un radical $\bullet OH$ en un sitio activo de la superficie (S) y su valor de pendiente de Tafel es 0.120 V/dec. El OH_{ads} puede disociarse en la superficie y se convierte en un nuevo intermediario $S - O^-$ como puede observarse en la ecuación 4.6 y su valor de pendiente de Tafel es de 0.60V/dec. En seguida puede ocurrir la oxidación de $S - O^-$ y el oxígeno procedente del agua queda finalmente quimisorbido en la superficie, como se describe en la ecuación 4.7 y su valor de pendiente de Tafel es de 0.40V/dec. Por último se lleva a cabo la liberación de O_2 procedente del oxígeno quimisorbido en la superficie (ecuación 4.8).

Montilla y col. [88] reportaron un valor típico de pendiente de Tafel para este tipo de electrodos Ti/SnO₂-Sb (0.120 V/década) y sugieren que la etapa determinante de la reacción de evolución de oxígeno es la ecuación 4.5. Por lo tanto, el valor de pendiente Tafel encontrado en los ánodos de Ti/SnO₂-Sb con Gd al 1 y 2% sugiere un mecanismo de reacción similar, mientras que para los ánodos con Gd al 0 y 3 % la pendiente de Tafel es del orden de 30 mV mayor que los valores obtenidos con los ánodos con 1 y 2%, esta diferencia podría corresponder al error causado por la no compensación de caída óhmica. Por otro lado, tomando en cuenta que el coeficiente de transferencia es un indicador de la simetría de la barrera de energía de activación [91], estos valores pueden reflejar modificaciones del proceso de transferencia de electrones en la interface, inducidos por la incorporación de Gd en SnO₂-Sb. Un valor de α alrededor de 0.5 fue obtenido con los ánodos con Gd al 1 y 2%, mientras que para los ánodos con Gd al 0 y 3% el valor de α fue 0.36, la disminución observada indica que la barrera de energía podría hacer más difícil la generación de radicales OH_{ads} en los sitios activos de la superficie. Finalmente, un mayor valor de densidad de corriente de intercambio para el ánodo con Gd al 1%, debe favorecer la electrocatálisis debido a una mayor facilidad de intercambio de electrones en la superficie, en relación con los otros electrodos.

Tabla 4.10. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio obtenidos de las curvas de polarización para los electrodos de Ti/SnO₂-Sb con diferente contenido de Gd.

Ánodo	$b(\text{V/dec})$	α	$J_0/(10^{-10}\text{Acm}^{-2})$
Gd(0%)	0.159	0.371	7.13
Gd(1%)	0.120	0.492	9.03
Gd(2%)	0.125	0.532	2.82
Gd(3%)	0.165	0.369	1.29

4.2.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.

La determinación del factor de rugosidad superficial (f_r) de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% se llevó a cabo mediante medidas de capacitancia de la doble capa C_{dl} , de acuerdo con el método reportado por Trasatti y col. [92]. El factor de rugosidad constituye una medida del área real de superficie de los electrodos y es un parámetro de importancia en electrocatálisis. Las medidas de capacitancia en electrodos constituidos de óxidos metálicos puede involucrar únicamente la capacitancia de la doble capa o bien, contribuciones no farádicas a la capacitancia total. En el primer caso, la capacitancia total comprende la ausencia de especies electroactivas en la superficie del electrodo y solo involucra la acumulación de carga en la interface electrodo-solución. En el segundo caso, la capacitancia total comprende la suma de una contribución no faradaica asociada con la capacitancia de la doble capa y otra contribución faradaica asociada con reacciones electroquímicas y la suma de estas dos contribuciones se llama pseudocapacitancia. El método se fundamenta en determinar las medidas de capacitancia de la doble capa mediante voltamperometría cíclica. Las curvas voltamperométricas son registradas en un intervalo corto de potencial a diferentes velocidades de barrido. La corriente registrada a la mitad del intervalo de potencial es graficada en función de la velocidad de barrido. Tomando como criterio que únicamente se llevan a cabo procesos no faradaicos, debe obtenerse una línea recta, cuya pendiente corresponde a la capacitancia diferencial (capacitancia total) de la interface, la cual es expresada por la ecuación:

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dE} \frac{dE}{dt} = C_T \quad (4.9)$$

dónde: $\frac{dq}{dt}$ es la capacitancia (C) y $\frac{dE}{dt}$ es la velocidad de barrido de potencial (v).

La capacitancia (C) obtenida gráficamente es comparada con la capacitancia de referencia o específica (C_e), lo cual conduce para obtener el área electroactiva (A_e) de superficie mediante la ecuación:

$$A_e = \frac{C_T}{C_e} \quad (4.10)$$

A partir de los valores estimados de área electroactiva (A_e) y área geométrica (A_g) de los ánodos, el factor de rugosidad es determinado por:

$$f_r = \frac{A_e}{A_g} \quad (4.11)$$

Para cada ánodo de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución Na₂SO₄ 0.25 M, se establecen los límites máximos de potencial, superior e inferior del voltamperograma, donde la corriente que fluye es no faradaica. En ese intervalo de potencial se establecen segmentos de potencial ($E \pm 50$ mV) donde se realizan voltamperometrías con diferentes velocidades de barrido de potencial (5-300 mV/s). Un ejemplo se ilustra con el ánodo de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0%. El voltamperograma correspondiente a este electrodo se muestra en la **figura 4.15**, en el intervalo de potencial 0.2 a 1.1 V/ESM. Dentro del intervalo de potencial se integran los voltamperogramas diferenciales con valores centrales en $X \pm 50$ mV. Este procedimiento se efectúa para las diferentes velocidades de barrido de potencial. Las corrientes anódicas y catódicas en los valores de 0.35, 0.55, 0.75 y 0.95 V fueron registradas sobre los voltamperogramas obtenidos. A continuación, se suman las corrientes anódica y catódica ($j = |j_a + j_c|/2$) y son graficados en función de la velocidad de barrido de potencial como se muestra en la **figura 4.16**. El valor de la pendiente al graficar j_T en función de la velocidad de barrido de potencial (v) representa la capacitancia (C) de la interface.

Los datos obtenidos de densidad de corriente anódica y catódica en función de la velocidad de barrido para cada intervalo de potencial fueron graficados. El comportamiento (j_a, j_c) vs se muestra en la **figura 4.17**. La dependencia lineal obtenida entre esos parámetros confirma el carácter no faradaico de la corriente en el intervalo de potencial de 0.35 a 0.95 V, es decir, la capacitancia obtenida a partir de los voltamperogramas diferenciales corresponde principalmente a la capacitancia de la doble capa.

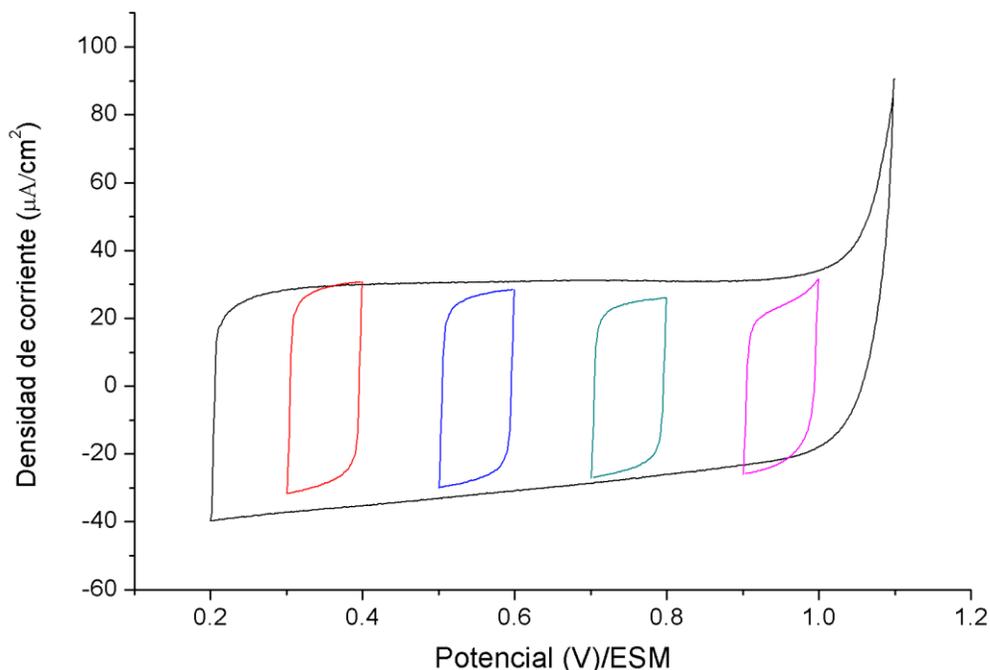


Figura 4.15. Voltamperometría cíclica para el electrodo Gd(0%) en una solución de Na₂SO₄ 0.25M, entre 0.3-1.1 V. Voltamperometría diferencial con $\Delta E=0.1$ V a una velocidad de 100 mV/s.

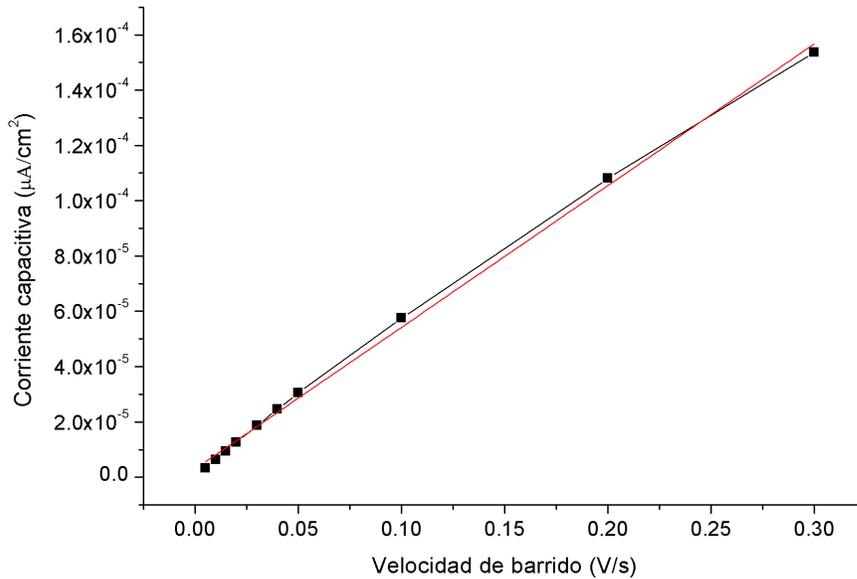


Figura 4.16. Densidad de corriente en función de la velocidad de barrido de potencial en el intervalo de potencial $0.35 \pm 0.5V$, para el ánodo con Gd al 0%.

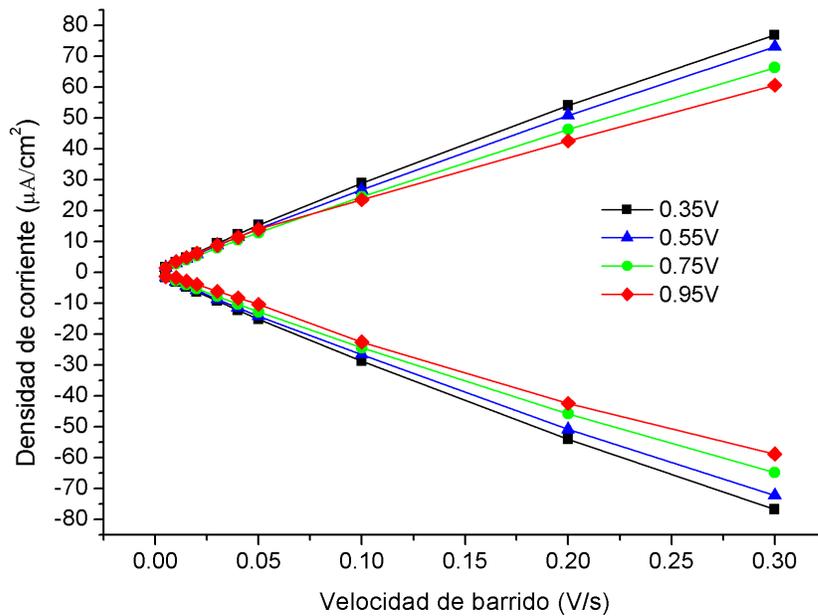


Figura 4.17. Variación de j_a e j_c en función de la velocidad de barrido de potencial (v) en diferentes intervalos de potencial para el ánodo con Gd al 0% en una solución de Na_2SO_4 0.25 M.

El área real de superficie de los ánodos Ti/SnO_2-Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% fue estimado a partir de las medidas de capacitancia de la doble capa y el valor de referencia de capacitancia específica (C_e) de $8 \mu F/cm^2$ para electrodos de SnO_2 [44]. La **tabla 4.11** muestra los valores de capacitancia diferencial y factores de rugosidad promedio [$f_r = (\sum A_{r,i})$

$/A_{g,i}/A_g]$ para cada uno de los ánodos. Podemos observar que en ausencia de Gd, se obtiene el valor más alto de factor de rugosidad ($f_r=72.91$), sin embargo, la introducción de Gd induce una disminución de la rugosidad superficial y los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud ($f_r\sim 17$). Así también, el valor de la capacitancia disminuye al incrementar el potencial, este comportamiento ha sido estudiado por otros autores y se describe de acuerdo a la relación de Mott-Schottky para los materiales semiconductores tipo “n” [93]. Las gráficas de Mott-Schottky establecen la proporcionalidad entre capacitancia y el potencial aplicado; la linealidad entre capacitancia vs potencial prueba que la capacitancia de la interface es característico para un material semiconductor tipo “n” [93].

Tabla 4.11. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factor de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO₂-Sb-Gd con Gd al 0, 1, 2 y 3%.

Ánodo	Potencial (V)				f_r , promedio
	0.35	0.55	0.75	0.95	
	Capacitancia($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)				
Gd(0%)	512.62	484.16	437.24	398.55	72.91
Gd(1%)	180.23	122.73	82.79	61.46	17.79
Gd(2%)	172.38	96.11	51.84	31.97	14.01
Gd(3%)	218.96	123.08	64.01	36.89	17.62

4.2.2.4. Pruebas de vida acelerada.

Las pruebas de vida acelerada en los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% es muy útil para determinar la estabilidad electroquímica de los materiales de electrodo en un medio corrosivo con altas densidades de corriente y en tiempos relativamente cortos comparado con las condiciones normales de operación. Las pruebas de vida acelerada de los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%) dopados con Gd se realizó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos bajo condiciones galvanostáticas utilizando una barra de grafito como cátodo en una solución 1 M H₂SO₄ bajo una densidad de corriente de 20 mA/cm². El potencial del ánodo fue monitoreado respecto al electrodo de referencia de sulfato mercurioso. El tiempo de vida útil del ánodo fue definido cuando el potencial de celda alcanzó 10 V/ESM o valores más positivos, esto implica la desactivación de los ánodos.

Los resultados de las pruebas de vida acelerada de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% se muestran en la **figura 4.18** a través de las curvas potencial -tiempo. Se observa que al incrementar el tiempo el potencial se desplaza hacia valores positivos. El tiempo para alcanzar la vida útil disminuye severamente a medida que incrementa el contenido de Gd. El potencial inicial (al tiempo cero) es alrededor de 1.9 V para todos los ánodos, conforme avanza el tiempo el valor de potencial se desplaza hacia valores positivos, este desplazamiento depende de la composición del ánodo y posteriormente sobreviene un incremento de forma exponencial hacia valores positivos de potencial, el tiempo necesario para mostrar el incremento exponencial es mucho mayor cuando el porcentaje de Gd tiende a cero, como se observa en el gráfico de la **Fig. 4.18**. Esto indica que la desactivación del ánodo se produce con menor tiempo en presencia de Gd. Se ha

sugerido que la desactivación de los electrodos puede ser consecuencia de diferentes mecanismos, tales como disolución de la película catalítica (óxido metálico), penetración del electrolito a través de los poros o grietas de la película oxidada y disolución u oxidación del sustrato de titanio el cual conduce a una pérdida mecánica de la película catalítica[94].

Diversos autores han reportado la vida útil de diferentes electrodos mediante graficas similares de potencial-tiempo en condiciones severas de electrólisis [95, 96]. Chen y col. [97] han propuesto un modelo empírico simple que relaciona la vida de servicio de un electrodo en relación de la densidad de corriente, mediante la siguiente ecuación:

$$V = 1/j^n \quad (4.12)$$

donde V es el tiempo de vida o servicio del electrodo, j es la densidad de corriente y n es un número entre 1.4 a 2. Este modelo hace posible correlacionar el tiempo de vida a condiciones normales de operación y de vida acelerada del electrodo mediante la ecuación:

$$V_N = V_A(j_A/j_N)^n \quad (4.13)$$

donde V_N es el tiempo de vida a condiciones normales de operación, V_A es el tiempo de vida a condiciones aceleradas, j_A es la densidad de corriente a condiciones aceleradas y j_N la densidad de corriente a condiciones normales de operación. Para los cálculos se utilizaron los siguientes valores propuestos de "n" igual a 1.7 y un valor de $j_N = 1 \text{ mA/cm}^2$ y junto con los valores experimentales conocidos de $j_A = 20 \text{ mA/cm}^2$ y V_A (obtenido de la **tabla 4.12**) es posible sustituir en la ecuación 4.12 para obtener V_N .

La **tabla 4.12** muestra los valores obtenidos del tiempo de vida de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% bajo condiciones aceleradas y bajo condiciones normales tomando en consideración la ecuación 4.13. Los datos muestran que al incrementar el contenido de Gd, el tiempo de vida en ambas condiciones disminuye. El tiempo máximo de vida corresponde a Ti/SnO₂-Sb(5%) sin Gd. Correa-Lozano y col. [28] encontraron que el tiempo de vida a condiciones aceleradas para el electrodo Ti/IrO₂/SnO₂-Sb fue de 900 horas a una densidad de corriente constante de $j=100 \text{ mAcm}^{-2}$ en una solución de 1M de H₂SO₄. Para el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Ru con una proporción molar de Sn/Sb/Ru de 75/15/15. Chen y col. [98] reportan un tiempo de vida a condiciones aceleradas de 307 horas con las condiciones de 500 mAcm^{-2} en H₂SO₄ 3M. Esto indica que la presencia e incremento de la concentración de Gd reduce la estabilidad de la película de SnO₂-Sb(5%), este factor podría estar relacionado con la superficie agrietada de los electrodos, la cual se incrementa con el contenido de Gd como pudo observarse en las micrografías SEM, lo cual es consistente con los mecanismos propuestos por Hu y col. [94] en el sentido de que una superficie más compacta ofrece una mayor resistencia al paso del electrolito soporte hacia el sustrato de titanio, evitando la formación de TiO₂ y esto podría conducir a la desactivación de los electrodos.

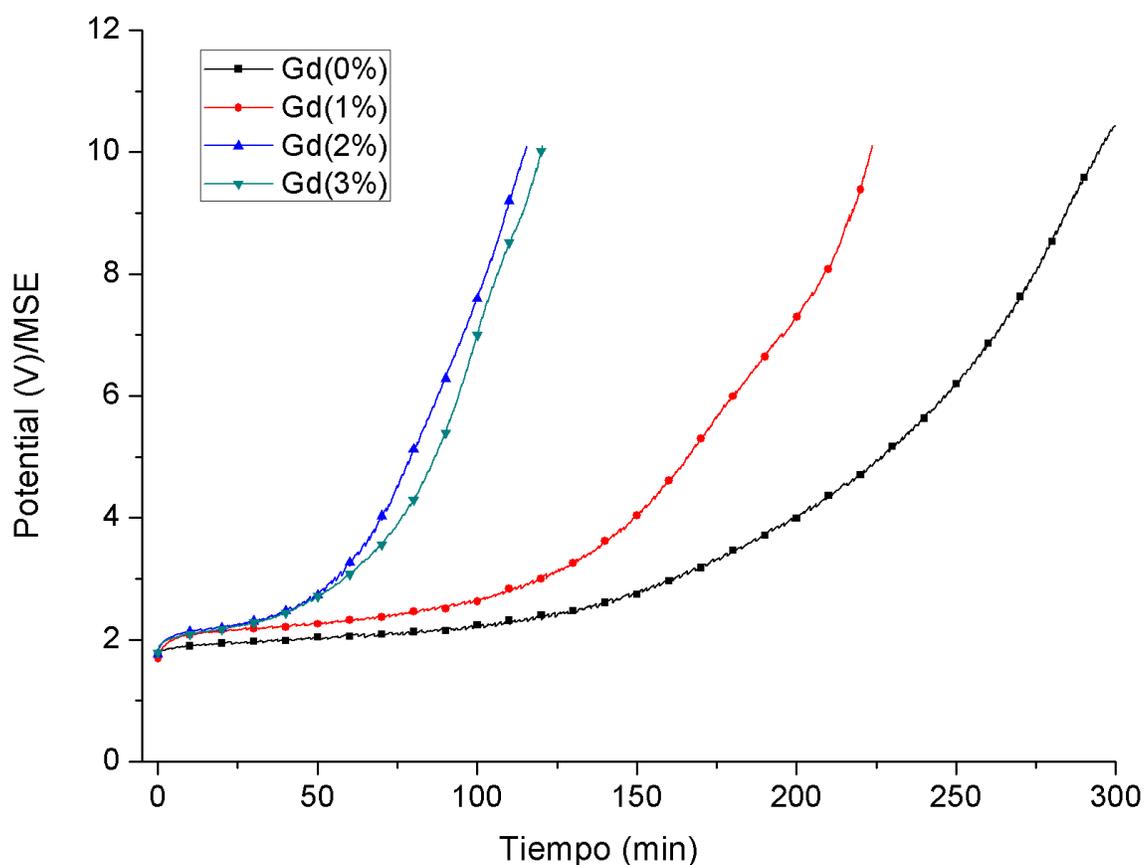


Fig.4.18. Pruebas de vida acelerada (E vs t) realizadas al electrodo Ti/SnO₂-Sb donde se varia el contenido de Gd. H₂SO₄ 1 M y j=20 mA/cm².

Tabla 4.12. Tiempos de vida de los electrodos bajo condiciones de vida acelerada y de normal de operación.

Ánodo	Tiempo de vida acelerada (V _A)		Tiempo de vida (V _N) a condiciones normales de operación	
	min	h	min	días
Gd(0%)	299.19	4.98	48,718.96	13.53
Gd(1%)	223.73	3.72	36,431.34	10.11
Gd(2%)	115.3	1.92	18,775.01	5.21
Gd(3%)	120.29	2.0	19,587.56	5.44

4.2.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd en la oxidación de fenol.

La evaluación de la actividad electrocatalítica de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con diferentes contenidos de Gd se realizó a través de la degradación de fenol mediante electrólisis de una solución acuosa de 100 ppm de fenol en una solución 0.25 M de Na₂SO₄. Los electrodos Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% molar fueron utilizados como ánodos y como cátodo se utilizó una placa de acero inoxidable. La electrólisis de la solución de fenol se realizó en función del tiempo (0, 0.5, 1, 2 y 3 h). La densidad de

corriente aplicada fue constante con un valor de 1.5 mA/cm². La degradación de fenol se siguió por: a) Espectroscopia UV-Vis, b) Determinación de carbono orgánico total (TOC, por sus siglas en inglés) y c) Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC, por sus siglas en inglés).

4.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis.

Los espectros UV-Vis en la **figura 4.19** se obtuvieron con diferentes tiempos de electrólisis para cada uno de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% en una solución inicial de fenol a 100 ppm y 0.25 M de Na₂SO₄. El espectro UV-Vis de la solución blanco es insertada dentro de la **figura 4.19-(a-c)** y en ella se muestra dos bandas, la primera entre 200-220 nm corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ del anillo aromático del fenol y la segunda banda aparece a 270 nm que corresponden al grupo funcional -OH [99]. Con 0.5 horas de electrólisis (**Fig. 4.19-a**) el espectro UV-Vis de fenol, es prácticamente invariable respecto al blanco, la banda característica de fenol en 270 nm no modifica su intensidad y posición, por lo tanto, 30 min de electrólisis con los ánodos no fue suficiente para degradar el fenol de la solución. Los espectros UV-Vis obtenidos con 1 hora de electrólisis (**Fig. 4.19-b**) presentan modificaciones respecto a la banda de absorción en 270 nm en función del contenido de Gd. La banda (o pico) de absorción en 270 nm disminuye de forma poco significativa, sin embargo, la menor absorbancia del pico se obtiene con el ánodo que contiene Gd al 1%, mientras que con el ánodo con Gd al 0% la intensidad de la banda en 270 nm es intermedia respecto aquella que se obtiene con los ánodos con 1 y 3 % de Gd, como se observa en la **Fig. 4.19-b**. Es importante notar (**Fig. 4.19-b**) que alrededor de 300 nm surge una componente adicional en el espectro cuya intensidad es débil. A partir de 2 horas de electrólisis (**Fig. 4.19-c**), la banda o pico de absorción en 270 nm exhibe un decremento significativo con todos los ánodos utilizados, no obstante, la mayor supresión de la banda en 270 nm es observado con los ánodos de 0 y 1% de Gd. Adicionalmente, los espectros UV-Vis de la **Fig. 4.19-c** muestran bien definida la componente de absorbancia alrededor de 300 nm la cual puede ser asociada con la formación de hidroquinona como intermediario del proceso de oxidación de fenol [100], mientras que la intensidad de la banda observada entre 200 y 220 nm es invariable en todos los espectros.

Finalmente, con 3 horas de electrólisis los espectros UV-Vis asociados con los ánodos que contienen Gd al 0 y 1% muestran el mayor abatimiento de la banda o pico en 270 nm, con desplazamiento hacia valores más altos de longitud de onda. La componente de absorbancia alrededor de 300 nm es prácticamente despreciable sobre el espectro asociado con el ánodo que contiene 1% de Gd y es más pronunciado sobre el espectro obtenido con el ánodo que no contiene Gd. El comportamiento observado de los espectros UV-Vis en relación al tiempo de electrólisis sugiere que la degradación de fenol por electrólisis usando los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% se produce con tiempos de electrólisis mayores a 60 min y depende de la composición de la película superficial, es decir del contenido de Gd. El mejor desempeño en la degradación de fenol se produce con el ánodo cuyo contenido de Gd es de 1%, sin embargo, para concentraciones de 2 y 3% de Gd el proceso de degradación es más lento. Los resultados UV-Vis sugieren que la degradación de fenol conduce a la formación de intermediarios

cuya banda surge alrededor de 300 nm y se traslapa con el correspondiente grupo funcional de fenol a 270 nm, conforme incrementa el tiempo de electrólisis.

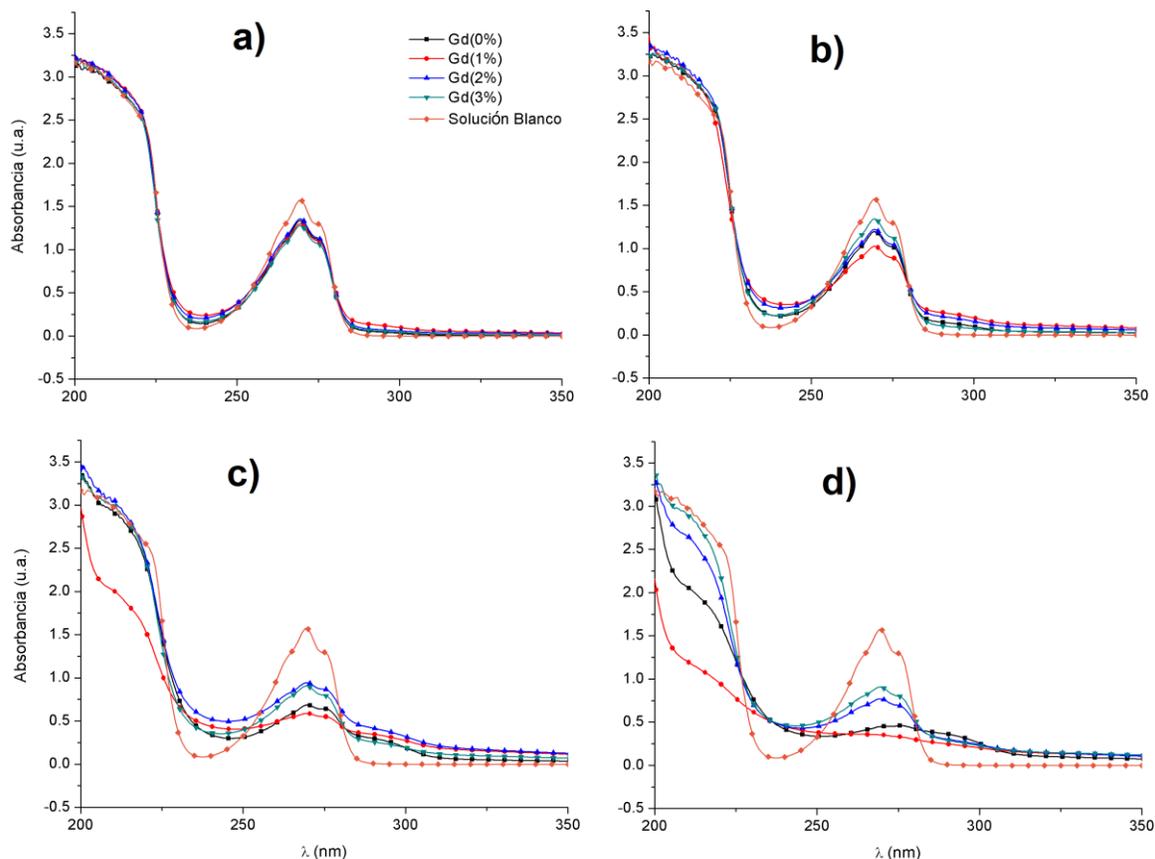


Figura 4.19. Espectroscopia UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm): a) 0.5h, b) 1h, c) 2h y d) 3h con los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%) con diferente contenido de Gd: 0, 1, 2 y 3%. Densidad de corriente: 1.5 mA/cm²

4.2.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).

Medidas de carbono orgánico total (TOC) permite determinar el grado de contaminación orgánica en agua. El método se fundamenta en determinar el CO₂ que proviene de la completa oxidación de materia orgánica. Las medidas de carbono orgánico total en la solución de fenol (100ppm/0.25 M de Na₂SO₄) fueron realizadas en función del tiempo de electrólisis con cada uno de ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Los datos experimentales de la remoción de TOC es expresado como el cociente de ($TOC_{final}/TOC_{inicial}$) siendo TOC_{final} el valor obtenido a cierto tiempo de electrólisis y TOC_{inicial} el valor inicial). El cociente ($TOC_{final}/TOC_{inicial}$) en función del tiempo de electrólisis fue graficado para cada ánodo utilizado (**Fig. 4.20.a**). Todos los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con diferente contenido de Gd (0, 1, 2 y 3%) producen electrooxidación de fenol y reducen la

concentración inicial como se observa en la gráfica de la **figura 4.20-a**, sin embargo, la rapidez de degradación de fenol depende de la composición del ánodo. La pendiente ($TOC_{final}/TOC_{inicial}$) vs tiempo representa la rapidez con la que se reduce la concentración inicial de fenol, por tanto, la mayor rapidez para reducir la concentración de fenol se obtiene con el ánodo cuyo contenido de Gd es 1%, mientras que los ánodos con 2 y 3% de Gd exhiben la menor rapidez para reducir la concentración de fenol. La **tabla 4.13** muestra el porcentaje de remoción de TOC equivalente con la concentración de TOC después de 3 horas de electrólisis con cada uno de los ánodos utilizados.

Tabla 4.13. Porcentaje de remoción de TOC a partir de una solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na₂SO₄) por electrólisis con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Tiempo de electrólisis: 3 horas; j= 1.5 mA/cm².

Ánodo	% de remoción de TOC
Gd(0%)	57
Gd(1%)	66
Gd(2%)	39
Gd(3%)	42

El estudio cinético de la electrooxidación de fenol fue realizado a partir de medidas del TOC. El tratamiento de datos de las medidas de TOC en función del tiempo se ajustó a una ecuación cinética de primer orden:

$$\ln TOC = \ln TOC_o - k_{app}t \quad \text{ó} \quad -\ln\left(\frac{TOC}{TOC_o}\right) = k_{app}t \quad (4.14)$$

Graficando $-\ln(TOC/TOC_o)$ vs tiempo (**Fig. 4.20.b**) para cada uno de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con diferente contenido de Gd, se obtiene una relación lineal, lo cual indica que la remoción de TOC se ajusta a una cinética de primer orden. La constante de velocidad (k_{app}) de la remoción de TOC obtenida con los diferentes ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3% se presentan en la **tabla 4.14**. El análisis de esta tabla muestra que el contenido de Gd en la película de Ti/SnO₂-Sb(5%) modifica la velocidad de remoción de TOC. El orden decreciente de la velocidad de remoción de TOC asociada con los ánodos utilizados es la siguiente: Gd al 1% > Gd al 0% > Gd al 2% > Gd al 3%. Cui y col. [35] encontraron valores de k para la degradación de fenol un ajuste de primer orden de 0.96 h⁻¹ en el electrodo Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(2%), sin embargo, la densidad de corriente utilizada para los experimentos de electrólisis fue de $j = 120$ mA/cm², lo cual justifica sus valores de k y una remoción de TOC de 80% a los 120 minutos de electrólisis. Por lo tanto, el contenido de Gd al 1 % proporciona las mejores condiciones de material de electrodo para remover el contenido de carbono orgánico total, sin embargo, el contenido de Gd de 2 y 3% conduce a reducir la velocidad e remoción de TOC.

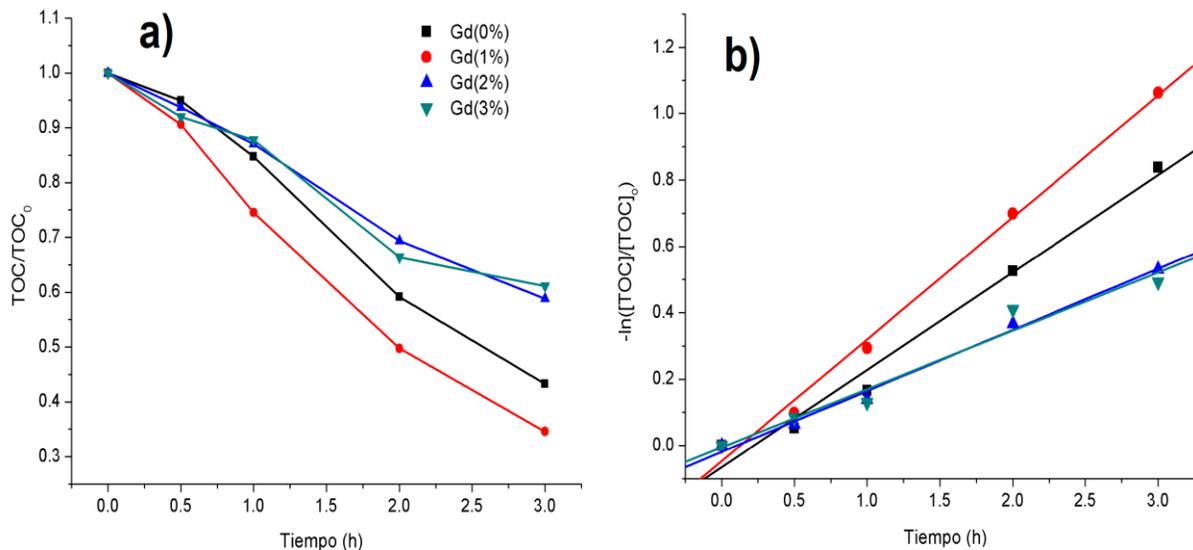


Figura 4.20. Mineralización de fenol: a) remoción del TOC con respecto a TOC_0 en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del TOC del sistema Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Electrólisis a corriente controlada, $j = 1.5 \text{ mA/cm}^2$.

Tabla 4.14. Parámetros cinéticos de la remoción de TOC.

Ánodo	$K_{app} (\text{h}^{-1})$	R^2
Sn/Gd(0%)	0.293	0.990
Sn/Gd(1%)	0.366	0.997
Sn/Gd(2%)	0.183	0.996
Sn/Gd(3%)	0.175	0.982

4.2.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La **figura 4.21-(a-d)** muestra los cromatogramas correspondientes a la solución de fenol (100 ppm de fenol/0.25 M Na₂SO₄) antes y después de ser sometidas a electrólisis durante 0.5, 1, 2 y 3 horas con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Se observa la evolución de los cromatogramas con el tiempo de electrólisis para cada uno de los ánodos utilizados. El cromatograma al tiempo $t = 0$ corresponde a la solución de fenol y muestra un pico intenso con $T_R = 229 \text{ s}$ que corresponde al fenol, simultáneamente, se define un pico de pequeña intensidad con $T_R = 156 \text{ s}$ que corresponde al Na₂SO₄ (electrolito soporte). La evolución del cromatograma con el tiempo de electrólisis depende de la composición de la película del electrodo, específicamente, del contenido de Gd. Para los ánodos con $Gd \leq 1\%$ (**Fig. 4.21.a y b**) el pico de fenol decrece a menor tiempo de electrólisis que con los ánodos que contienen 2 y 3% Gd (**Fig. 4.21.c y d**) y decrece en forma continua durante las 3 horas de electrólisis, mientras que para los ánodos con $Gd \geq 2\%$ el pico de fenol mantiene una intensidad significativa a partir de 2 horas y prácticamente mantiene su intensidad después de 3 horas de electrólisis, respecto a los ánodos con $Gd \leq 1\%$. Este comportamiento sugiere que el proceso de electrooxidación de fenol con los ánodos que contienen $Gd \geq 2\%$, se atenúa a partir 2 horas de electrólisis. En todos los casos, la

electrooxidación de fenol conduce a la formación de intermediarios (Ver inserto en la **Fig. 4.21-a**) con tiempo de retención de $T_R=160$ s (que se superpone al pico de Na_2SO_4), $T_R=187$ s y $T_R=202$ s que podrían ser etiquetados como los subproductos A, B y C respectivamente, y un pico que solo aparece con el ánodo con Gd al 3% a las 3 horas de electrólisis a $T_R=100$ s (ver inserto en la **Fig. 4.21-d**), etiquetado como D. Adicionalmente, se observa que el pico del intermediario A para el ánodo con Gd al 1% aumenta durante el tiempo de electrólisis $t \leq 2$ horas y disminuye al pasar de 2 a 3 horas de electrólisis, caso contrario a lo que ocurre con los demás ánodos, es decir, aumenta con el tiempo de electrólisis. Un análisis de la evolución de los picos A, B y C asociados con los intermediarios de la reacción muestra que para los mismos tiempos de electrólisis su intensidad depende del contenido de Gd y esto sugiere que el mecanismo de electrooxidación de fenol es influenciado por el contenido de Gd.

Es oportuno mencionar que el comportamiento observado en los cromatogramas de la **Fig. 4.21 (a-d)** es consistente con el reportado por Dalhat y Al-Malack [101]. Los autores estudiaron el proceso de electrooxidación de fenol usando un ánodo de diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés) en Na_2SO_4 como electrolito soporte y demostraron que los subproductos formados en la electrólisis de fenol son benzoquinona, hidroquinona y catecol. Los intermediarios de reacción (A, B, C y D) no fueron identificados en este estudio. De acuerdo con los estudios reportados sobre la trayectoria de reacción en la degradación electroquímica de fenol sobre electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ [70], se ha planteado que la degradación de fenol involucra tres etapas básicas: 1) Transición de fenol a benzoquinona, catecol e hidroquinona, 2) Ácidos orgánicos formados a partir de la ruptura del anillo aromático y 3) Transformación de ácidos orgánicos a CO_2 y H_2O .

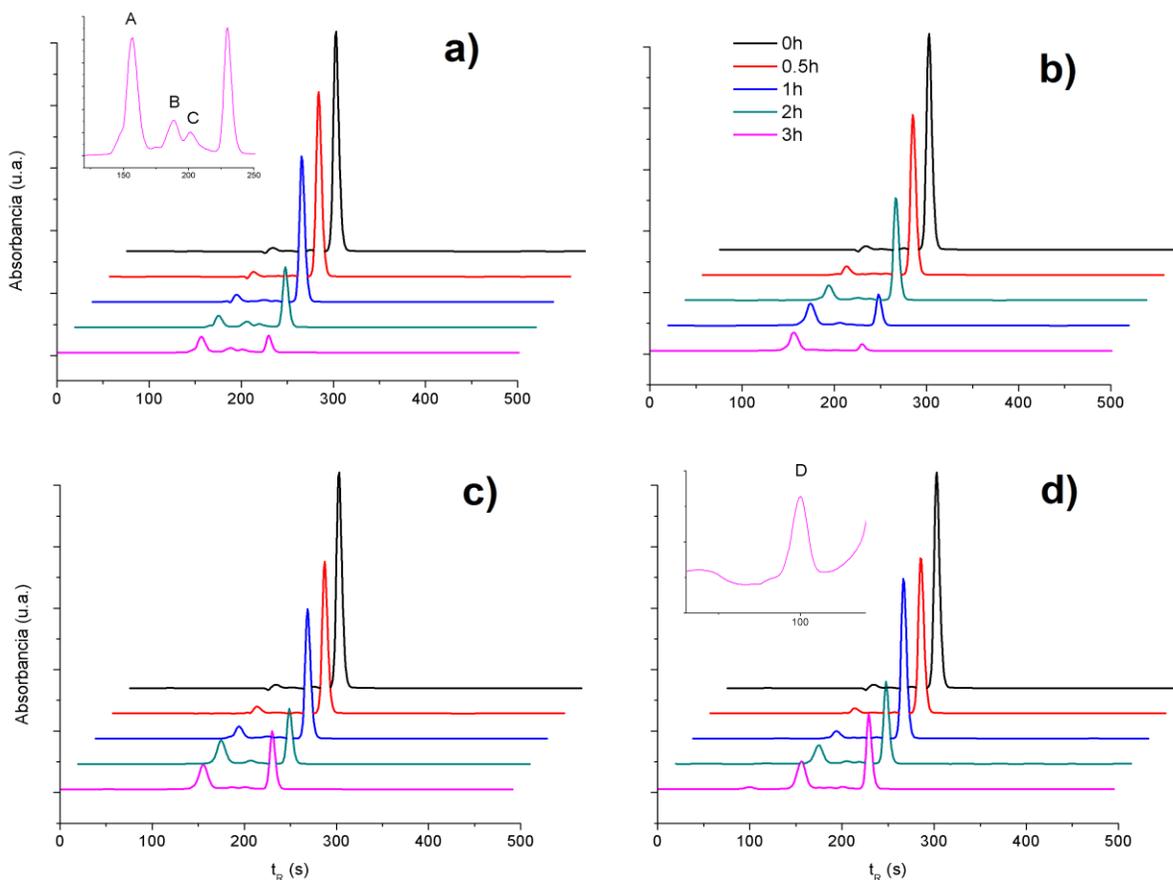


Figura 4.21. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na₂SO₄) sometidas a electrólisis ($j=1.5\text{mA}/\text{cm}^2$) con ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%) con Gd al a) 0, b) 1, c) 2 y d) 3%. $T_R(\text{fenol})=229$ s. Inserto en (a): amplificación del cromatograma con las 3 h de electrólisis.

Xiao-Yan Li y col. [102] sugieren explícitamente las posibles trayectorias de la degradación electroquímica de fenol a través del esquema de la **figura 4.22** para electrodos Pt, Ti/RuO₂ y Ti/SnO₂-Sb. El primer paso comprende el ataque electrofílico del radical $\bullet\text{OH}$ a la molécula de fenol para formar un radical fenoxi y la etapa subsecuente puede conducirse por dos rutas paralelas:

- I) En esta ruta, primero se llevan a cabo las reacciones de hidroxilación del radical fenoxi resultando en la formación catecol, hidroquinona y/o benzoquinona y si la ruptura del anillo aromático ocurre rápidamente, simultáneamente es convertida a ácido oxálico principalmente, y de forma instantánea es oxidada hasta CO₂, resultado mínima acumulación de catecol, hidroquinona y/o benzoquinona en solución,
- II) Esta ruta ocurre si la ruptura del anillo aromático de catecol, hidroquinona y/o benzoquinona es lenta, es decir, es la etapa determinante de la velocidad, entonces un ataque electrofílico del radical fenoxi hacia cualquiera de los compuestos aromáticos mencionados anteriormente puede ocurrir, favoreciendo la creación de un compuesto polimérico.

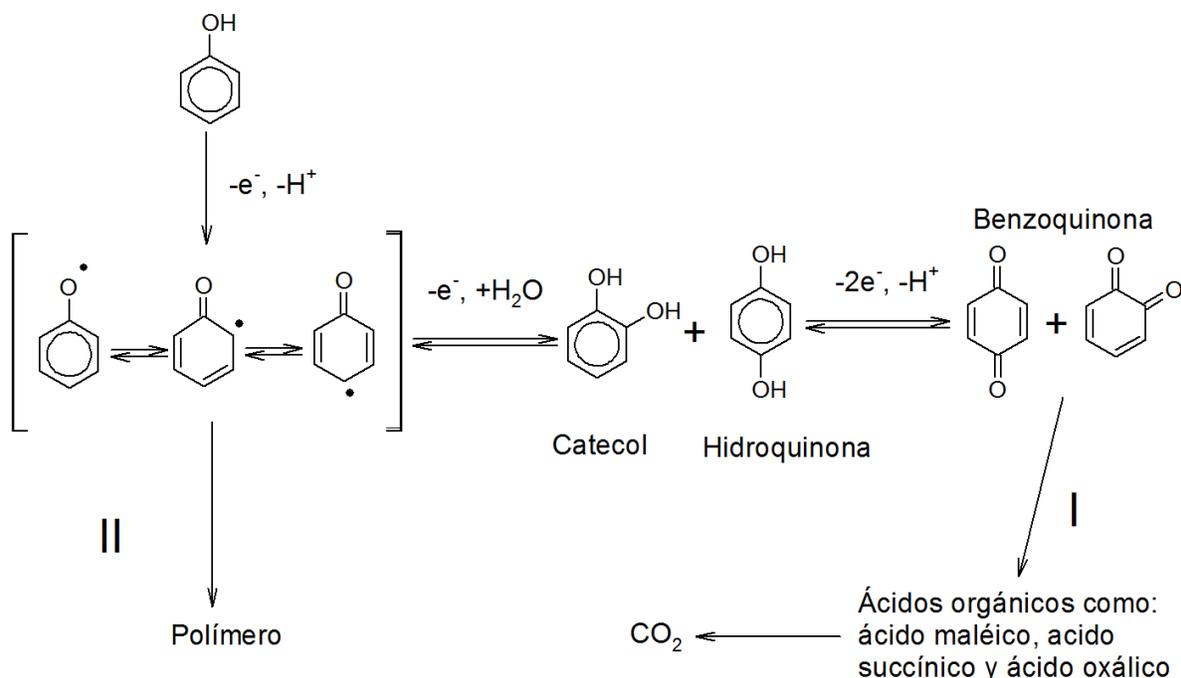


Fig. 4.22. Mecanismo de reacción para la oxidación electroquímica de fenol.

Tomando en cuenta los mecanismos de reacción para la oxidación electroquímica de fenol ilustrados en la **Fig. 4.22**, puede sugerirse para los ánodos Ti/SnO₂-Sb con Gd al 0, 1, 2 y 3% los siguientes mecanismos:

- I) Esta ruta probablemente la presentan los ánodos con Gd al 0 y 1%, donde la ruptura del anillo aromático es dominante ya que la rapidez en la degradación de fenol no cambia durante el tiempo de electrólisis, como puede observarse en la **Fig. 4.21-(a-b)** el continuo decrecimiento del pico de fenol.
- II) En este caso, la ruta posiblemente la presentan los ánodos con Gd al 2% y 3% donde la formación de compuestos poliméricos es dominante. Estos ánodos a los tiempos de 2 y 3 horas de electrólisis presentan una atenuación del abatimiento de fenol como puede observarse en la **Fig. 4.21-(c-d)**, lo que parece indicar que existe una obstrucción en la transferencia de carga que limita el proceso de electrooxidación, el cual puede estar relacionado a la formación de un compuesto polimérico.

Con el propósito de cuantificar la concentración de fenol en los cromatogramas de la **Fig. 4.21**, se realizó una curva de calibración de fenol. Fueron asignados seis puntos de una concentración conocida de fenol (0, 20, 40, 60, 80 y 100 ppm) a cuyos picos a $T_R=229$ s fue obtenida el área debajo de la curva, mediante una función gaussiana, la cual es directamente proporcional a la concentración de fenol. La curva de calibración se muestra en la **Fig. 4.23**.

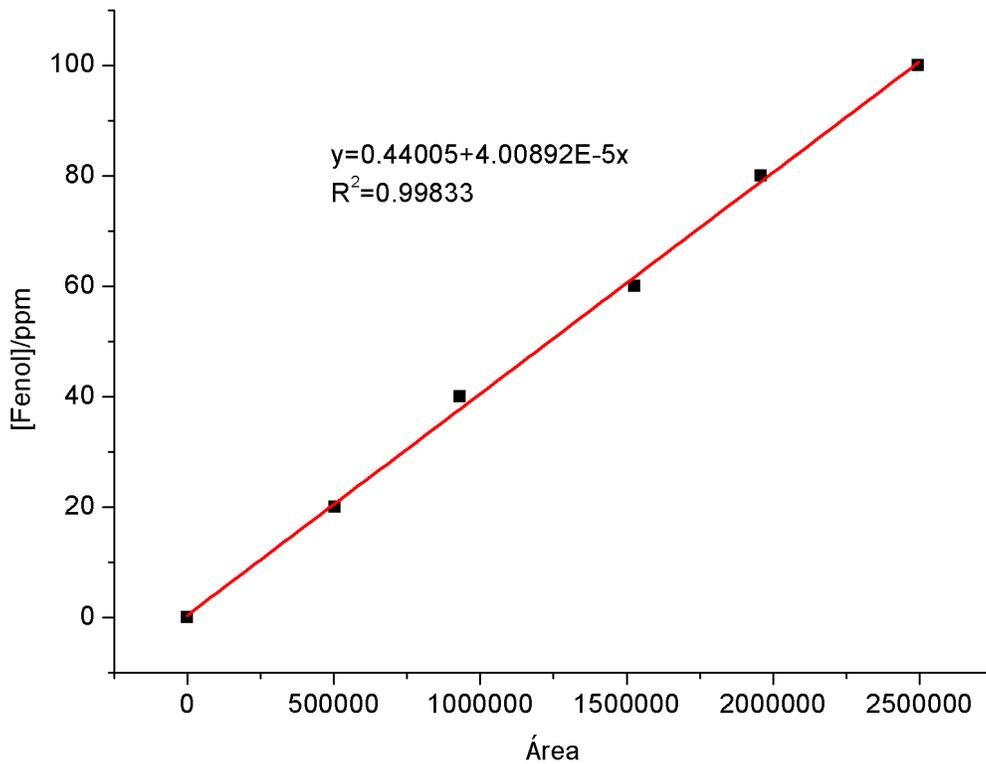


Figura 4.23. Curva de calibración de fenol.

Los datos obtenidos de la concentración de fenol se graficaron en función del tiempo de electrólisis con cada ánodo de $Ti/SnO_2-Sb(5\%)$ con Gd al 0, 1 2 y 3%, como se muestra en la **Fig. 4.24-a**. El comportamiento observado en las curvas [fenol] vs tiempo de electrólisis, es similar con las curvas de remoción de TOC, con lo cual reafirma que el ánodo que contiene Gd al 1%, presenta un mejor desempeño para remover la concentración de fenol. El análisis cinético de la degradación de fenol se ajustó a una cinética de primer orden a partir de la concentración de fenol:

$$\ln C = \ln C_0 - k_{app}t \quad \text{ó} \quad -\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{app}t \quad (4.15)$$

Al graficar $-\ln(C/C_0)$ vs t como se muestra en la **Fig. 4.24.b**. (siendo C la concentración de fenol al tiempo t y C_0 la concentración de fenol al tiempo cero) se obtiene una relación lineal que confirma el orden de reacción propuesto. Los valores obtenidos de la constante de velocidad (k) y el coeficiente de correlación (R^2) se resumen en la **tabla 4.15**. El valor más alto de la constante de velocidad fue para el electrodo con Gd(1%), mientras que para los ánodos con 2 y 3% de Gd el valor de la constante de velocidad es inferior a los ánodos que contienen $Gd \leq 1\%$. Feng y col. [53] encontraron valores de k para un ajuste de primer orden entre $0.24-2.64 \text{ h}^{-1}$ con electrodos $Ti/SnO_2-Sb(5\%)-Gd$, sin embargo, la corriente utilizada en los experimentos de electrólisis fue de $i = 120 \text{ mA}$ y la máxima remoción de fenol fue 41% con el electrodo $Ti/SnO_2-Sb(5\%)-Gd(2\%)$. La comparación de los parámetros

cinéticos a partir de medidas de carbono orgánico total (**tabla 4.14**) y medidas de la concentración de fenol (**Tabla 4.15**) son consistentes en cuanto al orden de magnitud.

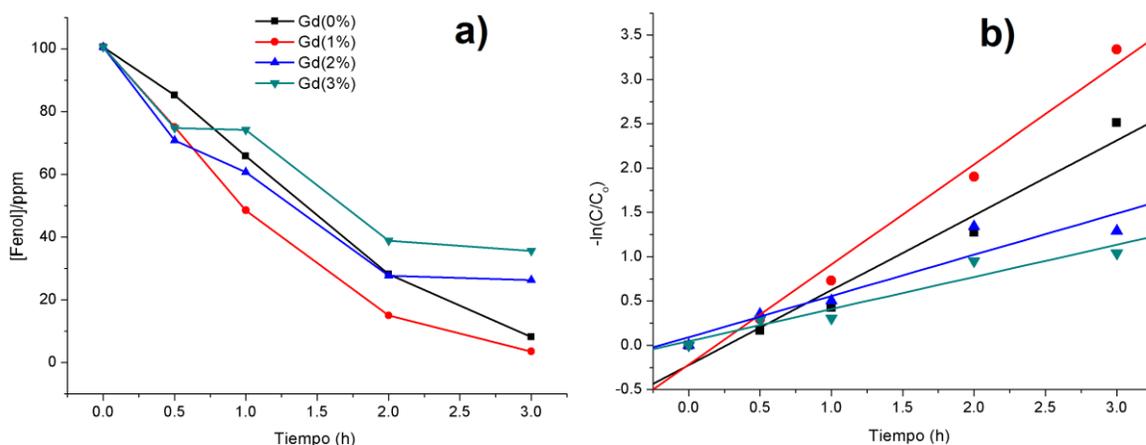


Figura 4.24. Mineralización de fenol: a) remoción del fenol en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de la electrooxidación de fenol (100 ppm/0.25 M Na₂SO₄) con ánodos de Ti/SnO₂-Sb dopado con Gd al 0, 1, 2 y 3%. Electrólisis a corriente controlada, $j = 1.5 \text{ mA/cm}^2$.

Tabla 4.15. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol.

Ánodo	$K_{app}(\text{h}^{-1})$	R^2
Gd(0%)	0.845	0.980
Gd(1%)	1.130	0.991
Gd(2%)	0.465	0.944
Gd(3%)	0.362	0.963

4.2.3.4. Conclusión.

El análisis del contenido del dopante Gd (0-3%) en el ánodo Ti/SnO₂-Sb dio como resultado que el ánodo con Gd al 1% logra mayores eficiencias en la electrooxidación de fenol, sin embargo presenta un tiempo de vida acelerada menor al de control (Gd al 0%). La eficacia del ánodo con Gd(1%) en la electrooxidación de fenol puede estar asociada, principalmente, con los siguientes factores: a) mínima distorsión de la celda unitaria de SnO₂, evitando la formación de planos cristalográficos que reducen el contenido de O en la red, b) mayor relación entre O_{red}^{2-} y Sb^{5+} (en la superficie de la película) que favorece la fisorción de los radicales $\bullet OH$ y la transferencia de carga, c) mayor corriente de intercambio (j_o) de la reacción de evolución de oxígeno que favorece el intercambio de electrones en la interface película-solución y d) cinética de primer orden en la degradación de fenol con la mayor constante de velocidad que indica mayor velocidad del ataque vía radicales hidroxilo hacia el fenol y subproductos de formación. La reducción del tiempo de vida acelerada del ánodo con Gd(1%) en comparación a Gd(0%) es inducido por el Gd que

provoca grietas en la película conforme aumenta su contenido, de tal forma que el sustrato de Ti podría quedar expuesto a la solución y provocar su desactivación.

4.3. Influencia de la temperatura de calcinación en el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru(0.5%).

El estudio de ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru(0.5%) bajo la influencia de la temperatura de calcinación constituye una etapa subsecuente de nuestra investigación. En la etapa previa hemos encontrado la concentración óptima de Gd como dopante de SnO₂-Sb para formar los ánodos de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd al 0, 1, 2 y 3%. El porcentaje óptimo de Gd fue de 1% respecto a Sn para formar el ánodo de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%). Con el propósito de mejorar la estabilidad de este material de electrodo Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%), en esta sección se estudia la influencia de un segundo dopante que corresponde a Ru bajo la influencia de la temperatura de calcinación.

4.3.1. Caracterización físico-química.

4.3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).

Las micrografías SEM de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a las temperaturas de calcinación de 500, 600 y 700°C se muestran en la **figura 4.24**. La superficie de los electrodos constituida por la película de SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%) sobre el sustrato de Ti, presenta algunas diferencias bajo la influencia de la temperatura de calcinación. Con una temperatura de 500°C, la superficie es lisa, compacta y homogénea (**Fig. 4.24.a**), mientras que a la temperatura de 600 y 700°C la superficie de los electrodos presentan características similares, la superficie es compacta, rugosa y presenta grietas (**Fig. 4.24 b-c**). Por consiguiente, las temperaturas de calcinación de 600 y 700°C favorecen superficies rugosas y agrietadas que podrían ser causadas por la contracción de la resina polimérica carbonizada y/o por el esfuerzo mecánico entre el sustrato de Ti y la película [69].

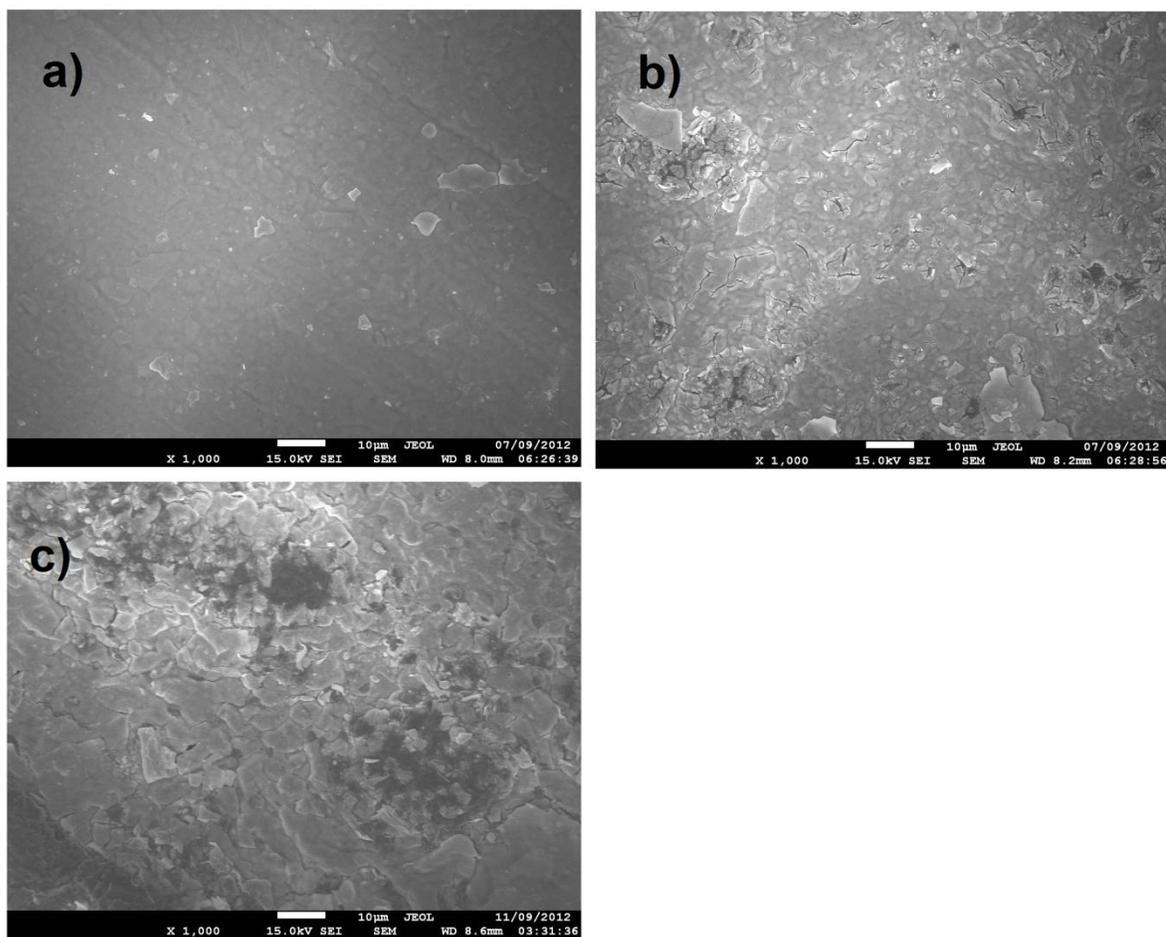


Figura 4.24. Micrografía SEM de ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ sintetizadas con diferentes temperaturas de calcinación: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C en condiciones atmosféricas. Ampliación: 1000x.

La **figura 4.25-(a-c)**, muestra los espectros EDS de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ sintetizados a las temperaturas de calcinación de 500, 600 y 700°C. Todos los espectros presentan las señales de O($K_\alpha=0.52$ keV), Sn($L_\alpha=3.44$ keV), Sb($L_\alpha=3.60$ keV), C($K_\alpha=0.27$ keV) y Ti($K_\alpha=4.50$ keV), sin embargo, la señales correspondientes a Sn y Sb se traslapan debido a la cercanía entre las energías de ionización (diferencia de 1.6 keV entre Sn y Sb) y no es posible obtenerlas de forma independiente. Santos y col. [70] observaron un comportamiento similar del espectro con un electrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$. Las señales correspondientes a Gd y Ru no fueron detectadas en ningún espectro EDS de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$, debido al bajo contenido de Gd (1%) y Ru (0.5%) para los límites de detección del equipo. El origen de carbono en los espectros EDS (**Fig. 4.25**) puede estar relacionada al carbono atrapado en la película oxidada durante el proceso de calcinación o bien, al CO_2 adsorbido en la superficie [71, 103]. La identificación de Ti sugiere que el espesor de la película de $\text{SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ podría ser menor al intervalo 1-7 μm , el cual es el límite de detección del equipo.

En resumen, es posible observar modificaciones morfológicas del sustrato bajo la

influencia de la temperatura de calcinación. Una superficie más rugosa y agrietada se origina a 600 y 700°C. Por otra parte, los espectros EDS de los diferentes electrodos confirman la presencia de Sn, Sb y O, sin embargo, los límites de detección de la técnica no permiten identificar la presencia de Gd y Ru. La presencia de Ti sugiere que la película formada es sumamente delgada o proviene de las grietas que se producen en el proceso de calcinación.

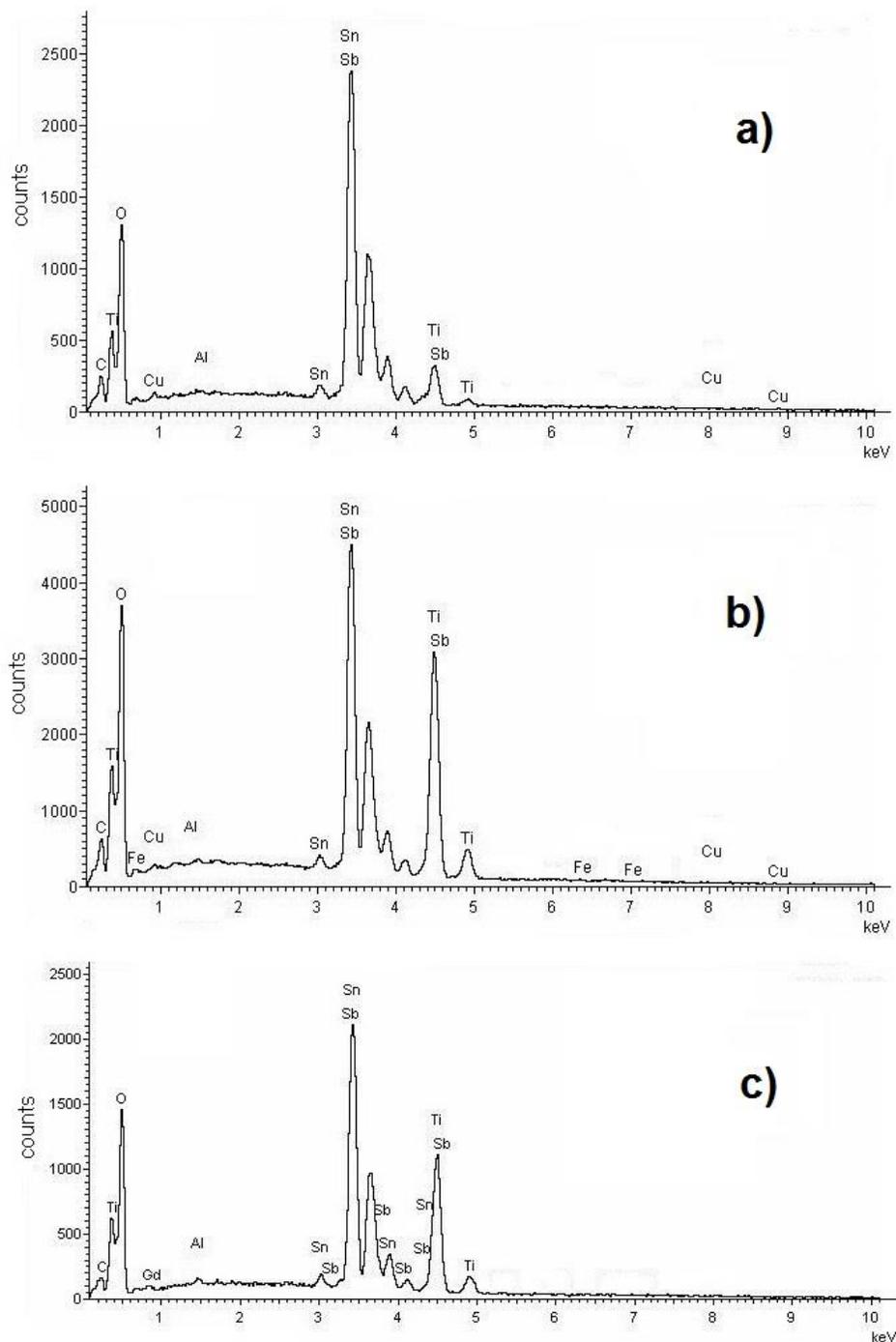


Figura 4.25. Espectros EDS de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación: a) 500°C, b) 600°C y c) 700°C.

Los espectros EDS de la **figura 4.25** permiten obtener los porcentajes atómicos de los elementos que constituyen los componentes de la película del electrodo, mediante el software del equipo “INCA Energy Software” para cada línea de los elementos detectados. La **tabla 4.16** muestra los porcentajes atómicos O, Sn+Sb y la relación Sn+Sb/Sb. Estos resultados muestran que la concentración atómica de oxígeno, (Sn+Sb) y la relación (Sn+Sb)/Sb se modifican con la temperatura de calcinación, sin embargo, para 600 y 700°C la diferencia entre esos valores es más cercana que aquellos valores obtenidos a 500°C. A las temperaturas de 600 y 700°C, los valores altos del cociente Sn+Sb/Sb podrían estar relacionados con la formación de SnO₂ estequiométrico con disminución de vacancias de oxígeno en la red de SnO₂, mientras que el proceso opuesto, disminución de oxígeno para el ánodo calcinado a 500°C sugiere un aumento superficial o segregación de (Sn+Sb).

Tabla 4.16. Concentración porcentual atómica de los elementos de O y Sn+Sb en la superficie de los de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados con diferentes temperaturas de calcinación.

Ánodo	Concentración atómica (%).		
	O	Sn+Sb	(Sn+Sb)/O
500°C	37.58	62.42	0.60
600°C	47.30	52.70	0.90
700°C	43.24	56.76	0.76

4.3.1.2. Difracción de rayos X (XRD).

La **figura 4.26 a-c**, muestra los difractogramas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C. En todos los casos se observan los planos cristalográficos 110, 101, 200 y 211 del SnO₂ con la estructura tipo casiterita (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) No. 00-041-1445). Adicionalmente, se observan las señales de Ti metálico (JCPDS-No. 00-044-1294) y del TiO₂ con estructura tipo rutilo (JCPDS No. 00-021-1276) que procede del soporte de la película. Gd y Ru no fueron detectados en los difractogramas de los electrodos sintetizados a diferentes temperaturas de calcinación. La ausencia de Gd y Ru podría estar asociada con los límites de detección de equipo. Otra posibilidad para explicar la ausencia de Gd y Ru en los difractogramas podría considerar que Gd y Ru son capaces de introducirse a la red tetragonal de SnO₂. Se ha reportado que la incorporación de Gd a la red de SnO₂ se produce para una concentración menor o igual a 6.25 molar [72, 73].

Los difractogramas de la **figura 4.26 a-c** muestran que la intensidad relativa del plano cristalográfico 110 del ánodo calcinado a 600°C, es mayor comparado al de 500 y 700°C, mientras que el plano 101 presenta un valor de intensidad relativa similar para los ánodos calcinados a 500, 600 y 700°C. Para el caso del plano cristalográfico 200 correspondiente a SnO₂ ($2\theta=37.95$) se encuentra convolucionado con el plano 002 de Ti ($2\theta=38.422$) y no

es posible diferenciarlo para el caso de 500 °C, sin embargo, a 600 y 700°C el pico de Ti ($2\theta=38.422$) no es observado y solo aparece el plano 200 correspondiente a SnO_2 . Este último plano tiende a disminuir su intensidad relativa al pasar de 600 a 700 °C. Adicionalmente, el plano 211 para 700°C presenta un menor valor en la intensidad relativa con respecto a los de 500 y 600°C, con valores de estos últimos similares entre ellos.

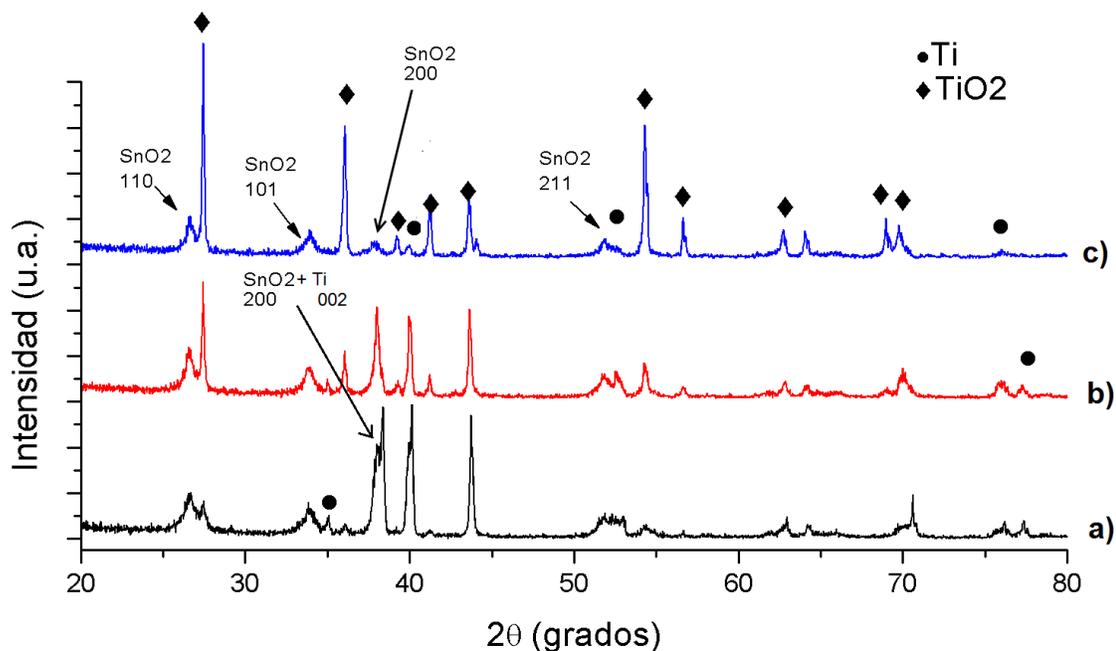


Fig. 4.26. Espectros DRX del sistema $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ dopado con $\text{Gd}(1\%)$ y $\text{Ru}(0.5\%)$ calcinado a las temperaturas de 500, 600 y 700 °C, a), b) y c), respectivamente.

Los principales planos cristalográficos de la estructura tipo casiterita para SnO_2 fue mostrada en la **Fig. 4.8** y de la sección 4.2.1.2. Recordando que la relación de los átomos Sn y O en SnO_2 es diferente dependiendo del plano cristalográfico presente, resulta que el plano 101 tiene mayor contenido de oxígeno por átomo de Sn, con 2 átomos Sn por cada 3 átomos O. Sin embargo, para los ánodos a 500, 600 y 700°C no existe una variación significativa en el valor de la intensidad para el plano 101. La disminución en las intensidades de los planos cristalográficos 110 y 211, fueron más evidentes para 700°C con respecto al de 500 y 600°C, y esto puede estar relacionado a una disminución en la cristalización de la estructura tipo casiterita del SnO_2 debido a la distorsión en los planos de red.

El análisis de los parámetros de red y volumen de celda de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$, sintetizados con diferentes temperaturas de calcinación se resume en la **tabla 4.17**. Tomando como referencia los parámetros de red y volumen de celda de SnO_2 con la estructura casiterita (carta JCPDS 041-1445) se analizan los parámetros de red de los ánodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados con diferente temperatura de calcinación. Los parámetros de celda y volumen de celda fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2.1.2.

Se observa que los parámetros de red de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) se modifican con la temperatura de calcinación aplicada en la síntesis. El parámetro de red “a” se modifica desde 4.707 a 4.731 Å cuando pasa de 500 a 600°C y prácticamente es constante (4.734 Å) con 700°C. El parámetro “c” adquiere el valor más alto de 3.227 Å para la temperatura de 500°C y se reduce a 3.204 Å con 600°C, luego la variación es poco significativa con 700°C y alcanza el valor de 3.210 Å. De forma similar, el volumen de celda unitaria se ve modificado. Conforme aumenta la temperatura de calcinación también incrementa el volumen de celda (700>600>500°C). La contracción o expansión de la celda está asociada con la presencia de los dopantes Gd y Ru así como al efecto de temperatura de calcinación a la cual se preparan los electrodos. Feng y col. [52] observaron expansión de la celda unitaria de SnO₂-Sb con el dopante Eu conforme incrementaba la temperatura de calcinación, ellos argumentan que la expansión de la celda se debe a la sustitución de Sn⁴⁺(0.69 Å) por Eu³⁺(0.95 Å).

El radio iónico de los diferentes iones metálicos que constituyen la película es uno de los parámetros más importantes para analizar las modificaciones en los parámetros de red y volumen de celda. En nuestro sistema de estudio Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) es necesario considerar los radios iónicos de: Sn⁴⁺(0.69 Å), Sn²⁺ (1.12Å), Ru⁴⁺ (0.62 Å), Ru³⁺ (0.68 Å), Sb³⁺(0.76 Å), Sb⁵⁺(0.60 Å) y Gd³⁺ (0.94 Å); la variación en los estados de oxidación de Sn, Ru, Sb y el reacomodo de iones de mayor o menor radio, son promotores de la modificación de parámetros de red y del volumen de celda. La temperatura puede inducir el reacomodo de los iones metálicos en la red y provocar la distorsión de la celda unitaria. De los resultados de la **tabla 4.17**, es evidente que con 600 y 700°C de temperatura de calcinación el volumen de celda se expande favoreciendo un reacomodo de los iones con mayor radio.

Tabla 4.17. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), sintetizados con diferentes temperaturas de calcinación.

Ánodo	Parámetro de red		
	a (Å)	c (Å)	V _{celda} (Å ³)
500°C	4.707	3.227	71.499
600°C	4.731	3.204	71.704
700°C	4.734	3.210	71.956

4.3.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).

La **figura 4.27** muestra los espectros Auger de las películas de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferentes temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y

c) 700 °C. Todos los espectros exhiben las transiciones electrónicas Auger de los elementos químicos O (KLL), Sn (MNN), Sb (MNN), C (KLL) y Gd (MNN) (“Handbook of Auger electron Spectroscopy” [77]), sin embargo, la señal correspondientes a Ru no fue observada. Esto podría ser consecuencia de la sensibilidad de la técnica o también podría ocurrir debido al traslape de las líneas C KLL (273 eV) y Ru MNN (271 eV) a consecuencia de una diferencia de 2 eV. La intensidad de las transiciones de Sn(MNN), Sb(MNN), O(MNN), C(KLL) y Gd (MNN) sobre los espectros en la **figura 4.27**, dependen de la temperatura de calcinación aplicada en la preparación de los electrodos. Se ha sugerido que las variaciones en la intensidad son asociadas con cambios en el estado de oxidación del átomo [78, 79], por lo tanto, la temperatura de calcinación puede inducir cambios en las propiedades de las películas de los electrodos.

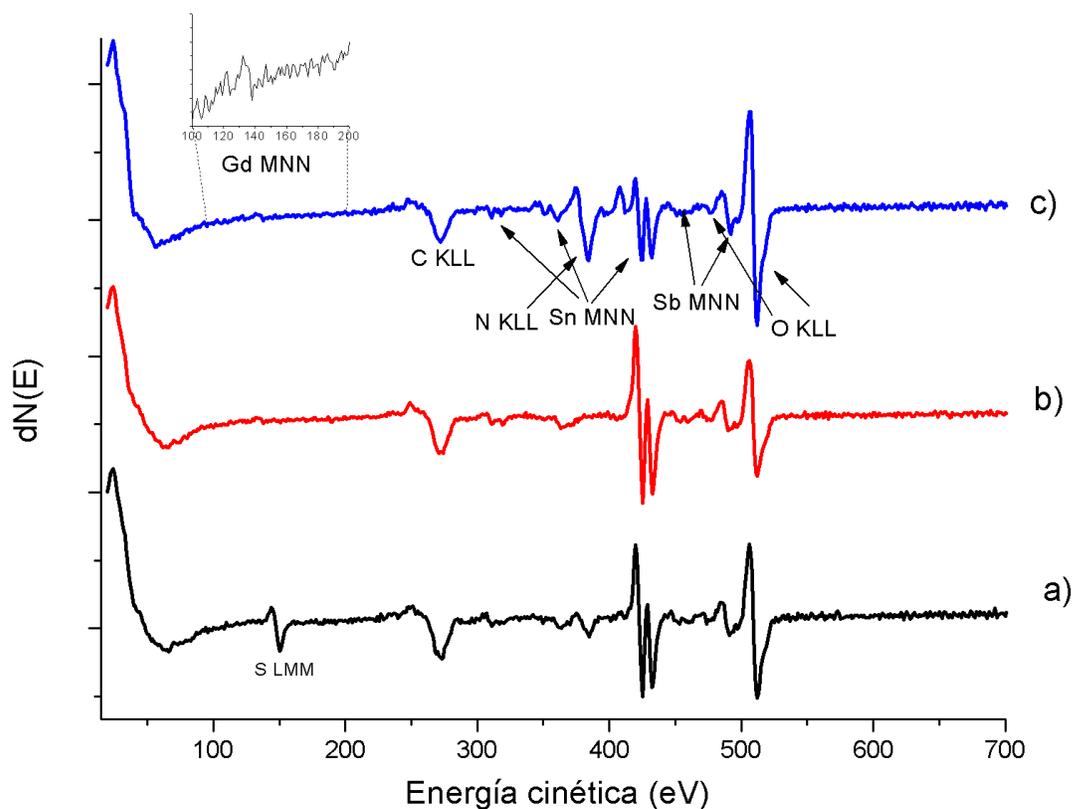


Figura 4.27. Espectros Auger de los electrodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.

4.3.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros XPS de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C se muestran en la **figura**

4.28. Todos los espectros muestran los picos de fotoemisión de los elementos de C_{1s} , O_{1s} , Sn_{3d} , Sb_{3d} y Gd_{4d} y las transiciones Auger: Sb_{MNN} , Sn_{MNN} y O_{MNN} (Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy) [80]. Los espectros de alta resolución correspondientes a Sn_{3d} , Gd_{4d} y O_{1s} , traslapado con $Sb_{3d_{5/2}}$ se muestran como inserto en los espectros de la **figura 4.28**. Es importante señalar que en todos los espectros XPS no fue posible observar la señal correspondiente a Ru, lo cual nos conduce a considerar que el contenido de Ru de 0.5% molar es imperceptible a la sensibilidad de la técnica o al traslape de los picos C_{1s} y $Ru_{3d_{3/2}}$ los cuales presentan energías de enlace cercanos entre sí, 284.5 y 284.2 eV, respectivamente. La deconvolución de las señal O_{1s} y de la señal $Sb_{3d_{5/2}}$, se muestran en las **figuras 4.29 y 4.30**, respectivamente. El procedimiento para el análisis cuantitativo fue realizado de la misma manera al descrito en la sección 4.2.1.4.

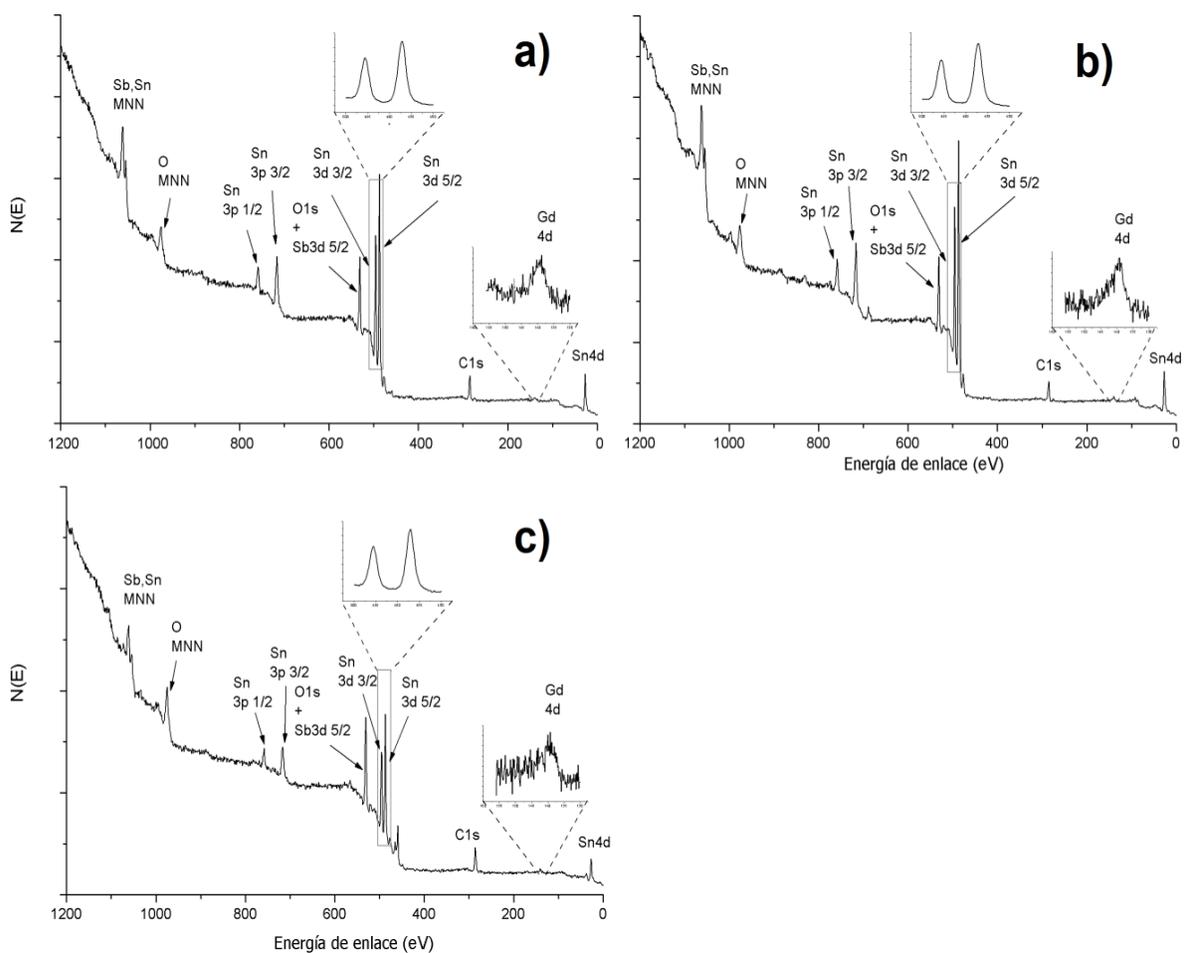


Figura 4.28. Espectros XPS de los electrodos de $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)$ preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C. Los insertos corresponden a los espectros de alta resolución de Sn_{3d} y Gd_{4d} .

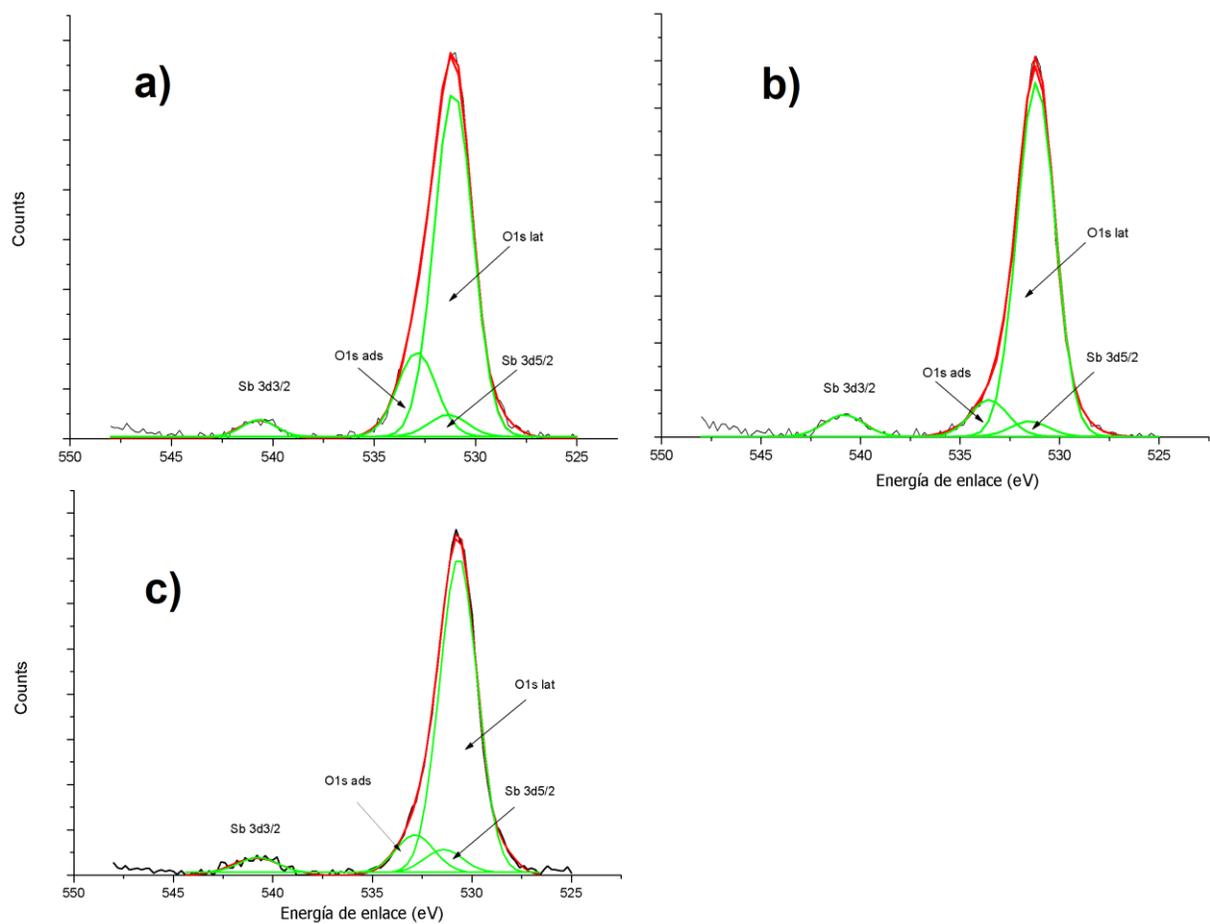


Fig. 4.29. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O_{1s} correspondiente a los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.

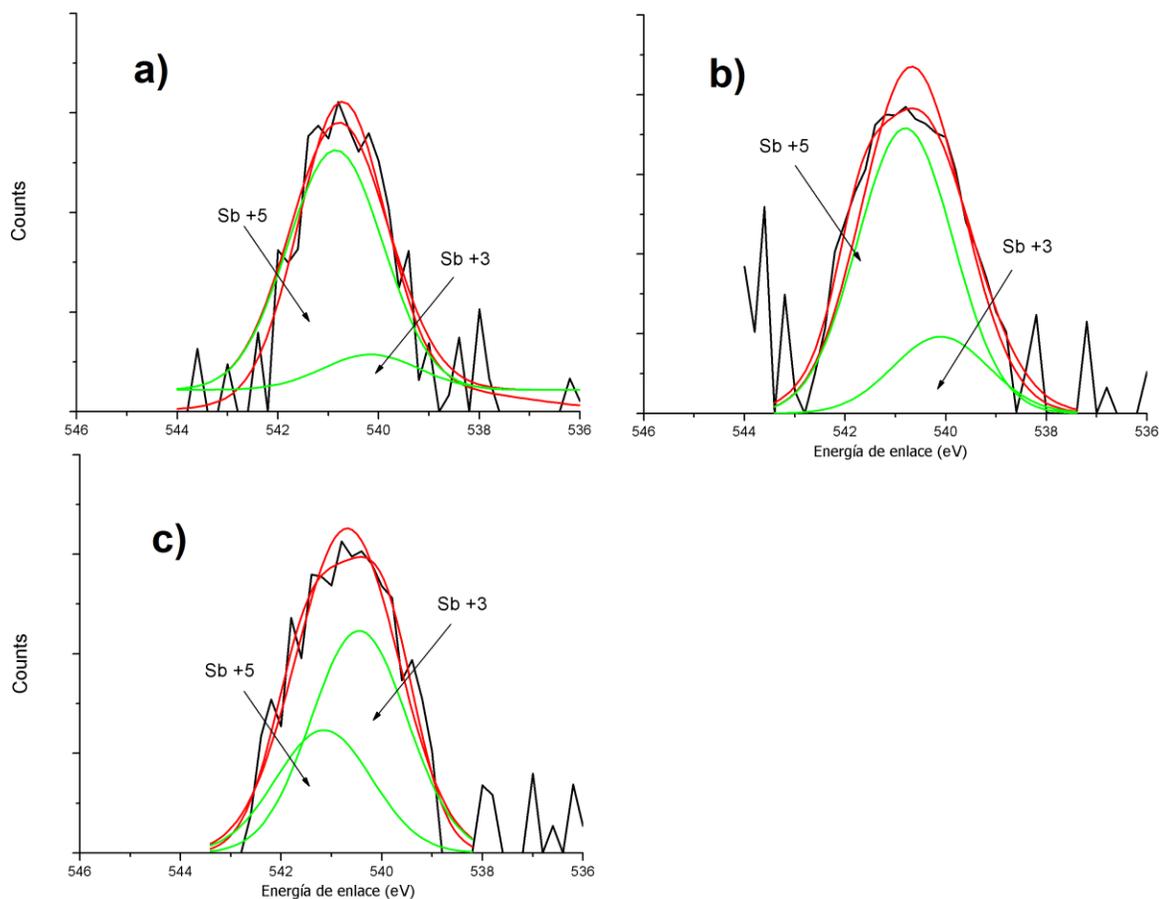


Figura 4.30. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico O_{1s} correspondiente a los electrodos de $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)$ preparados con diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700 °C.

La **tabla 4.18** muestra los resultados obtenidos del análisis cuantitativo de los espectros XPS para los electrodos de $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)$ preparados con diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700 °C. Los resultados muestran que los electrodos de $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)$ preparados a 500 y 600 °C presentan valores comparables en cuanto a la concentración de Sb^{5+} , Sb^{3+} , O_{red} , así como de la relación Sb^{5+}/Sb^{3+} y Sn/Sb , sin embargo, la concentración de O_{ads} , es diferente. Para el electrodo sintetizado a una temperatura de 600 °C, la concentración de O_{ads} se reduce a la mitad con respecto al valor de 500 °C. Por otra parte, para el ánodo calcinado a la temperatura de 700 °C, las concentraciones de Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}/Sb^{3+} y relación $Sn+Sb/Sb$ y $O_{red}/Metales$ se modifican significativamente, con respecto a los valores obtenidos a 500 y 600 °C. En este caso se reduce el contenido de Sb^{5+} (35.60%) y se incrementa el contenido de Sb^{3+} (64.65%), se duplica la relación Sn/Sb , incrementa la relación $O_{red}/Metales$ (3.19) y se mantiene la concentración de O_{ads} similar al de 600 °C. Este comportamiento sugiere que a las temperaturas de calcinación de 500 y 600 °C los electrodos de $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)$ podrían tener propiedades superficiales similares, mientras que el electrodo preparado a 700 °C podría tener propiedades superficiales diferentes.

Tabla 4.18. Análisis cuantitativo de la deconvolución de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb preparados con diferentes temperaturas de calcinación.

Ánodo	Concentración elemental (% mol)				Concentración relativa	
	Sb ⁵⁺	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺ /Sb ³⁺	Sb/(Sn+Sb)	O _{red} /Metales(Sn,Sb y Gd)	O ads/Σni
500°C	87.15	12.85	6.78	1.84	1.6	11.56
600°C	78.81	21.19	3.71	1.78	1.5	5.52
700°C	35.60	64.65	0.55	4.35	3.19	7.71

Se ha demostrado que Sb⁵⁺ aumenta la conductividad de SnO₂ favoreciendo la donación o portación de electrones, por el contrario Sb³⁺ decrece su conductividad, convirtiéndolo en un aislante [76]. La relación de Sb⁵⁺/Sb³⁺ que oscila entre 6.78-3.71 para 500 y 600 °C sugiere que en la superficie existe mayor cantidad de Sb⁵⁺(0.60 Å) que sustituye parcialmente a Sn⁴⁺ (0.69 Å), lo cual es consistente con los valores bajos de la relación de Sb/(Sn+Sb), mientras que para el caso del electrodo calcinado a 700°C la relación Sb⁵⁺/Sb³⁺ es menor a 1, indicando que existe mayor proporción de Sb³⁺ en la superficie y podría estar asociado al fenómeno de segregación superficial. De acuerdo al análisis de DRX de la **tabla 4.17** de la sección 4.3.1.2, el aumento de la temperatura conduce a un incremento del volumen de celda. Esta expansión de la celda unitaria puede sugerir que la segregación de Sb para el ánodo a 700 °C ocurre debido a la disminución del área superficial. Szczuko y col. [85] encontraron que existe una fuerte dependencia entre la concentración de Sb en la superficie y el tamaño del cristalito bajo el efecto de la temperatura de calcinación. Ellos argumentan que disminuye la cantidad de átomos de Sb necesarios para formar una monocapa cuando incrementa el tamaño del grano de cristal (menor área superficial) SnO₂-Sb y al contrario, se necesita mayor cantidad de Sb para formar una monocapa cuando decrece el tamaño de grano de cristal (mayor área superficial). Este fenómeno de segregación de Sb en SnO₂-Sb al incrementarse la temperatura de calcinación también fue estudiado por Wang y col. [84]. Estos autores encontraron comportamientos similares, es decir, al incrementarse la temperatura de calcinación aumentaba la segregación de Sb e incrementaba el grano de cristal SnO₂-Sb y sugieren que este fenómeno se debe a un decremento en el área superficial. Un esquema general propuesto del enriquecimiento de Sb en la superficie se muestra en la **figura 4.31**. Tomando en cuenta que una celda unitaria es la unidad mínima de un grano de cristal, entonces menores volúmenes de celda crean grandes áreas superficiales, mientras que mayores volúmenes de celda originan áreas superficiales pequeñas. La **figura 4.31-a** muestra la solución precursora que contiene etilenglicol, donde están disueltos los quelatos (ligado a los iones metálicos Sn, Sb, Gd y Ru), y se supone que se ha sobrepasado el límite de solubilidad de Sb, lo cual origina la formación de una monocapa de Sb en la superficie de la solución precursora. Esta solución precursora al calcinarse, conduce a la formación del óxido metálico y la monocapa de átomos de Sb se conserva en la superficie del cristal de SnO₂-Sb-Gd-Ru como se observa en la **figura 4.31-b**. En las **figuras 4.31-(b-d)** se observa un modelo simple que cuando incrementa la temperatura de calcinación, aumenta la segregación de Sb como consecuencia del decrecimiento del área superficial debido a la expansión del volumen de celda. Cuando existe una mayor área superficial (menor temperatura), el número de átomos de Sb se distribuye en una monocapa

homogénea en la superficie, sin embargo, conforme disminuye el área superficial (mayor temperatura) los átomos de Sb tienden a acomodarse en una bicapa. Por lo tanto, este proceso de segregación de Sb puede estar relacionado a la formación consecutiva de capas de átomos de Sb causado por la disminución del área superficial.

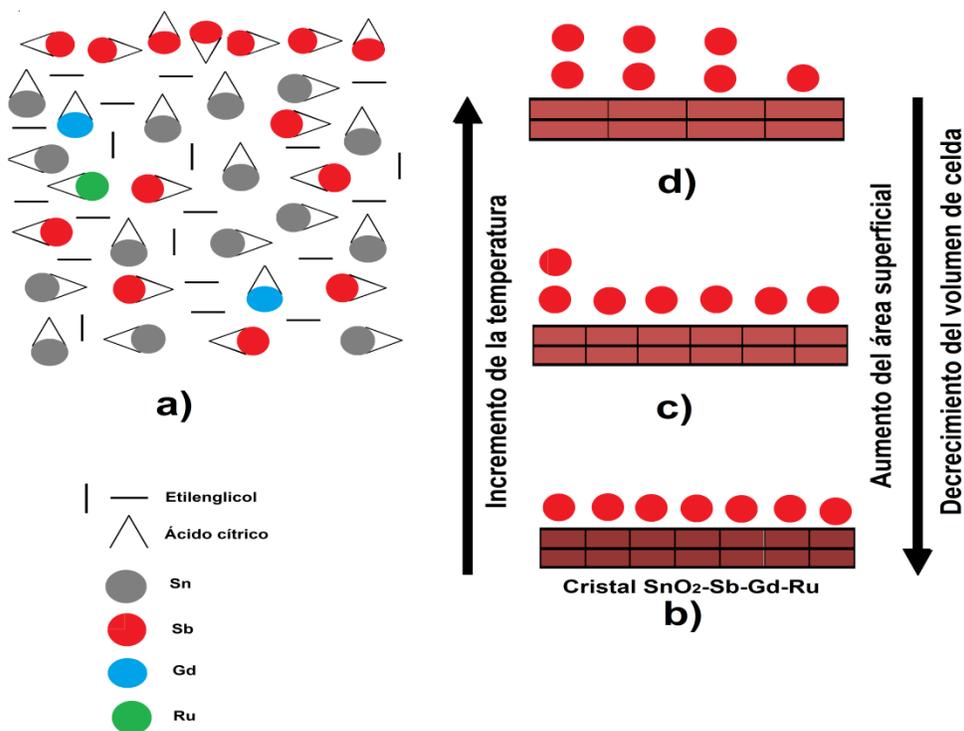


Fig. 4.31. Esquema de la segregación superficial. a) Solución precursora que contiene los iones metálicos Sn, Sb, Gd y Ru, b), c) y d) Representación de la estructura superficial de $\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd-Ru}$ conforme incrementa la temperatura de calcinación.

4.3.2. Caracterización electroquímica.

4.3.2.1. Voltamperometría cíclica.

La **figura 4.32** muestra los voltamperogramas de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ calcinados a diferente temperatura (500, 600 y 700°C), en una solución Na_2SO_4 0.25 M y registrados en el intervalo máximo de potencial de -0.1 a 2.0 V/ESM con una velocidad de barrido de potencial de 50mV/s. En todos los voltamperogramas el límite inferior de potencial fue el mismo (-0.1 V/ESM) mientras que el límite superior de potencial fue variable para cada electrodo (1.4, 1.6 y 2.0 V/ESM). Los voltamperogramas de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ preparados con diferente temperatura de calcinación exhiben dos regiones de potencial: una región capacitiva y otra región asociada con la reacción de evolución de oxígeno (REO) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Se observa en la **figura 4.32** y la **tabla 4.19** que las corrientes capacitivas (anódica y catódica) dependen de la temperatura de calcinación aplicada a los electrodos. La magnitud de esas corrientes disminuye conforme se incrementa la temperatura de calcinación. De forma

similar, la temperatura de calcinación influye sobre el potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno y sobre la intensidad de corriente asociada con la reacción (REO). De acuerdo a la temperatura de calcinación aplicada: 500, 600 y 700 °C, los potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno son: 1.2, 1.4 y 1.6 V/ESM y las densidades de corriente en el límite superior máximo son: 325, 147 y 23 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Este comportamiento sugiere que el incremento de temperatura de calcinación modifica la naturaleza de los centros activos de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ e influye sobre la reacción de evolución de oxígeno. Temperaturas de calcinación mayor a 500°C podría favorecer la resistencia de la película y limitar la transferencia de carga de los sitios activos de la superficie para la reacción de evolución de oxígeno. Un comportamiento similar fue observado por Jiang-tao y col. [104] en electrodos de SnO_2 dopados con diferentes cantidades de Sb. El desplazamiento del potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno al incrementar la temperatura de calcinación sugiere que el material de electrodo favorece el carácter “no activo” del electrodo para la reacción de evolución de oxígeno, consecuentemente, los materiales de electrodo con valores más positivos del potencial de evolución de oxígeno tienen mayor eficacia en la degradación de compuestos orgánicos. La **tabla 4.19** resume los valores de potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno y las magnitudes de densidad de corriente capacitiva de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación.

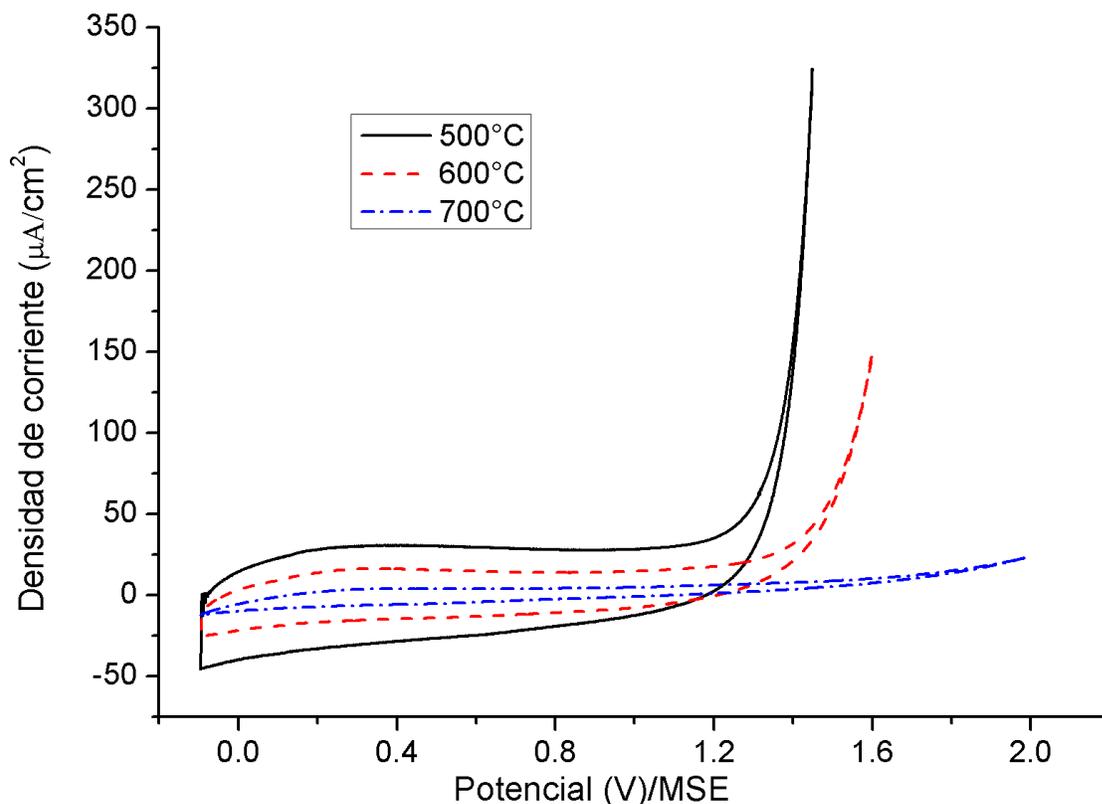


Figura 4.32. Voltamperogramas cíclicos de los electrodos Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru preparados a 500, 600 y 700°C. Solución Na₂SO₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.

Tabla 4.19. Potenciales de inicio de la reacción de evolución de oxígeno y magnitudes de la corriente capacitiva (anódica y catódica) en los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación.

Ánodo	E(V)/MSE	Densidad de corriente capacitiva	
		Anódica (j _a)	Catódica (j _c)
500°C	1.21	30.3	-26.4
600°C	1.32	15.4	-13.9
700°C	1.36	4.03	-5.2

4.3.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).

Las curvas de polarización $\eta\text{-log}_{10}(j)$ de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) se muestran en la **figura 4.33**. Todas las curvas $\eta\text{-log}_{10}(j)$ muestran dos pendientes; para el electrodo sintetizado a 700°C se definen dos pendientes perfectamente pronunciadas, una en el intervalo de 1-1.15 V, y la segunda en el intervalo de 1.2-1.4 V; para el electrodo sintetizado a 600°C las dos pendientes son menos pronunciadas, una en el intervalo de 1-1.2 y la segunda en el intervalo de 1.2-1.4; para el electrodo sintetizado a 500°C una pendiente se observa en el intervalo 1-1.2 y la otra en el intervalo de 1.2-1.4. Las curvas $\eta\text{-log}_{10}(j)$ muestran un desplazamiento hacia mayores densidades de corriente a medida que disminuye la temperatura de calcinación. Laouini y col. [105] reportaron el estudio de la reacción de evolución de oxígeno sobre electrodos de Fe/Co₃O₄-Fe, el comportamiento Tafel de la reacción presentó dos pendientes, y el cambio de pendiente a altos potenciales fue atribuido al efecto de caída óhmica no compensada debido a la resistencia entre el electrodo y la solución. El cambio de la pendiente de Tafel a altos potenciales fue estudiada por Kapałka y col. [106] en electrodos de Diamante Dopado con Boro, y ellos encontraron que el cambio de la linealidad se debe a la formación de burbujas en la superficie del electrodo que impide el proceso de transferencia de carga; los autores al obtener el valor de la pendiente de Tafel con y sin caída óhmica encontraron que estos no variaban significativamente, 117 y 121 mV/década, respectivamente. Otros investigadores han reportado el estudio de la reacción de evolución de oxígeno sobre el ánodo de Ti/IrO₂-Ta₂O₅ [107], Ti/RuO₂(x) +Co₃O₄ (1-x) [108] y Ti/Ru_{0.3}Ti_(0.7-x)Ce_xO₂ [109] y ellos encontraron comportamientos similares, es decir, dos pendiente de Tafel, una en la región de potenciales altos y otra en la región de bajos potenciales, el comportamiento a bajos potenciales fue asociado a la formación de un intermediario de adsorción designado como -OH* adsorbido en la superficie:



Donde el -OH* adsorbido denota un estado de energía diferente que precede a los radicales hidroxilos en la superficie (S-OH), debido a la diferente fuerza de enlace del

intermediario con el óxido; la fuerza con que se enlaza el OH^* en la superficie está dominado por la composición del óxido [107].

En este contexto, para el caso de los ánodos preparados a 700°C y 600°C solamente la zona a altos sobrepotenciales fue considerada como la zona donde comienza la reacción de evolución de oxígeno. Los valores calculados de pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia electrónica (α) y de densidad de corriente de intercambio (j_o) fueron calculados a partir de las curvas de la **figura 4.33** y los valores obtenidos se muestran en la **tabla 4.20**. Se observa que los valores de la pendiente de Tafel están comprendidos entre 0.199 y 0.101 V/década, el valor de α es cercano a 0.5 para los ánodos a 500 y 600°C, mientras que para el ánodo sintetizado a 700°C es de 0.3. El valor de j_o para los ánodos sintetizados a 500 y 700°C presenta valores del mismo orden de magnitud ($\sim 14 \times 10^{-10} \text{ A cm}^2$), en tanto que para el ánodo sintetizado a 600°C, $j_o = 388.1 \times 10^{-10} \text{ A cm}^2$. De acuerdo al mecanismo generalizado de las ecuaciones 4.5 a la 4.8 de la sección 4.2.2.2 los valores cercanos a 0.120 V/década sugieren un mecanismo la reacción donde el proceso de transferencia de un solo electrón es la etapa determinante ($S - \text{H}_2\text{O} \rightarrow S - \text{OH} + \text{H}^+ + e^-$), sin embargo, la diferencia observada en los valores de Tafel obtenidos podría estar relacionada a un cambio en el mecanismo generalizado para la reacción de evolución de oxígeno, provocado por el incremento de la temperatura de calcinación. Es importante notar que para el ánodo a 700°C el cambio de pendiente de Tafel fue más pronunciado con respecto al de 500 y 600°C y este comportamiento puede estar relacionado a la intensa formación de burbujas en la superficie del electrodo que impide la transferencia de carga entre el electrodo y la solución. Por otro lado, tomando en cuenta el coeficiente α , como un indicador de la simetría de la barrera de energía de activación [91] el ánodo preparado a 600°C tiene asociado el valor de α cercano a 0.5 (valor más alto comparado con los de 500 y 700°C), indicando que la barrera de energía podría favorecer la generación de radicales $\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$ en los sitios activos de la superficie, mientras que el electrodo con 700°C con valor de α de 0.296 indica que podría hacer más difícil la formación de radicales $\bullet\text{OH}_{\text{ads}}$. El mayor valor de la densidad de corriente de intercambio para el ánodo calcinado a 600°C puede favorecer la electrocatálisis de la reacción de evolución de oxígeno debido a una mayor facilidad de intercambio de electrones en la superficie, en relación con los otros electrodos sintetizados a 500 y 700°C.

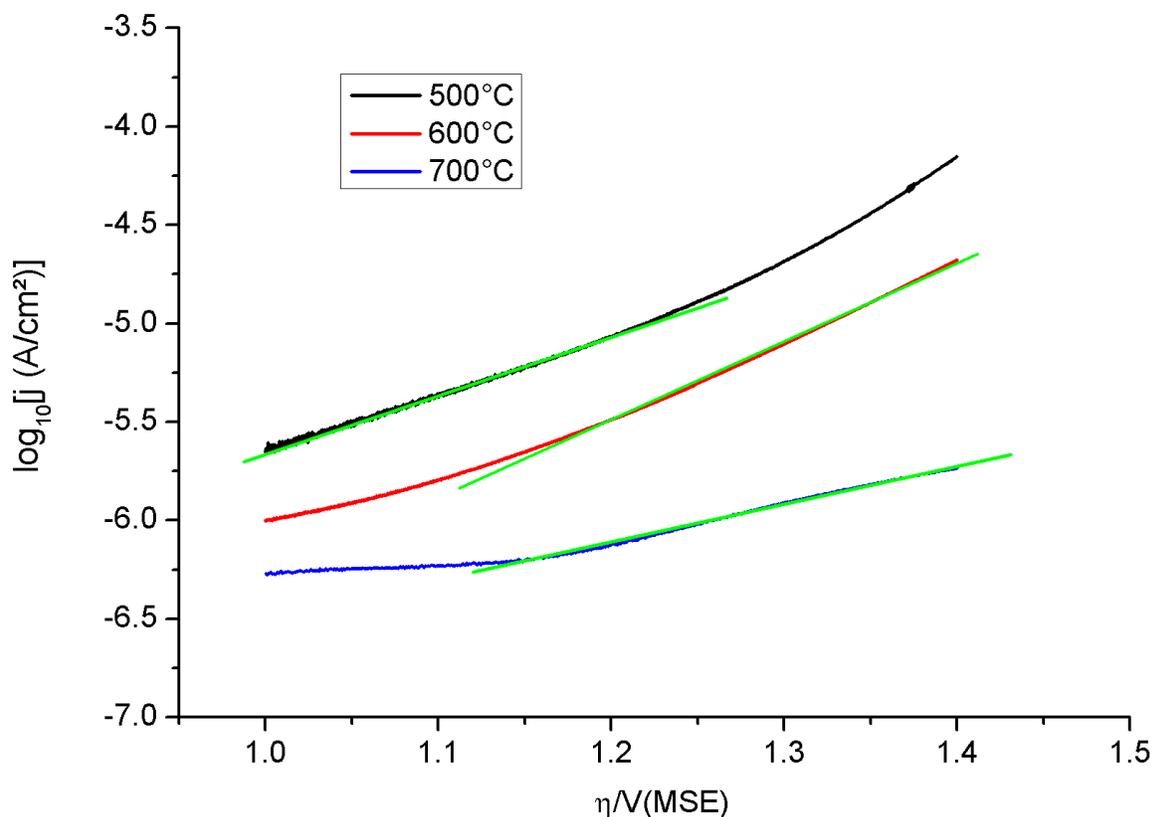


Figura 4.33. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru sintetizados con diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C. Solución de H₂SO₄ 0.25 M.

Tabla 4.20. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0) de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C).

Ánodo	b(V/dec)	α	$J_0/(10^{-10} \text{Acm}^{-2})$
500°C	0.137	0.431	14.5
600°C	0.101	0.585	388.1
700°C	0.199	0.296	14.8

4.3.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.

La determinación de la rugosidad superficial de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) se realizó mediante medidas de capacitancia de acuerdo con el método que se describe en la sección 4.2.2.3. La **figura 4.34-a**, muestra el voltamperograma y los voltamperogramas diferenciales del electrodo sintetizado a 500°C. La **figura 4.34-b** muestra la gráfica de la corriente en función de la velocidad de barrido de potencial y se observa una dependencia lineal que permite evaluar la corriente capacitiva para determinar la rugosidad superficial de los electrodos. Las gráficas de las corrientes catódicas y anódicas en función de la velocidad de barrido de potencial son lineales dentro del intervalo de potencial de 0.2 a 1.1 V/ESM (**Fig. 4.34-c**), lo cual confirma que la región de potencial de 0.1 a 1.0 V/ESM corresponde a la región capacitiva del voltamperograma.

Comportamientos similares fueron observados con los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a las temperaturas de calcinación de 600 y 700°C.

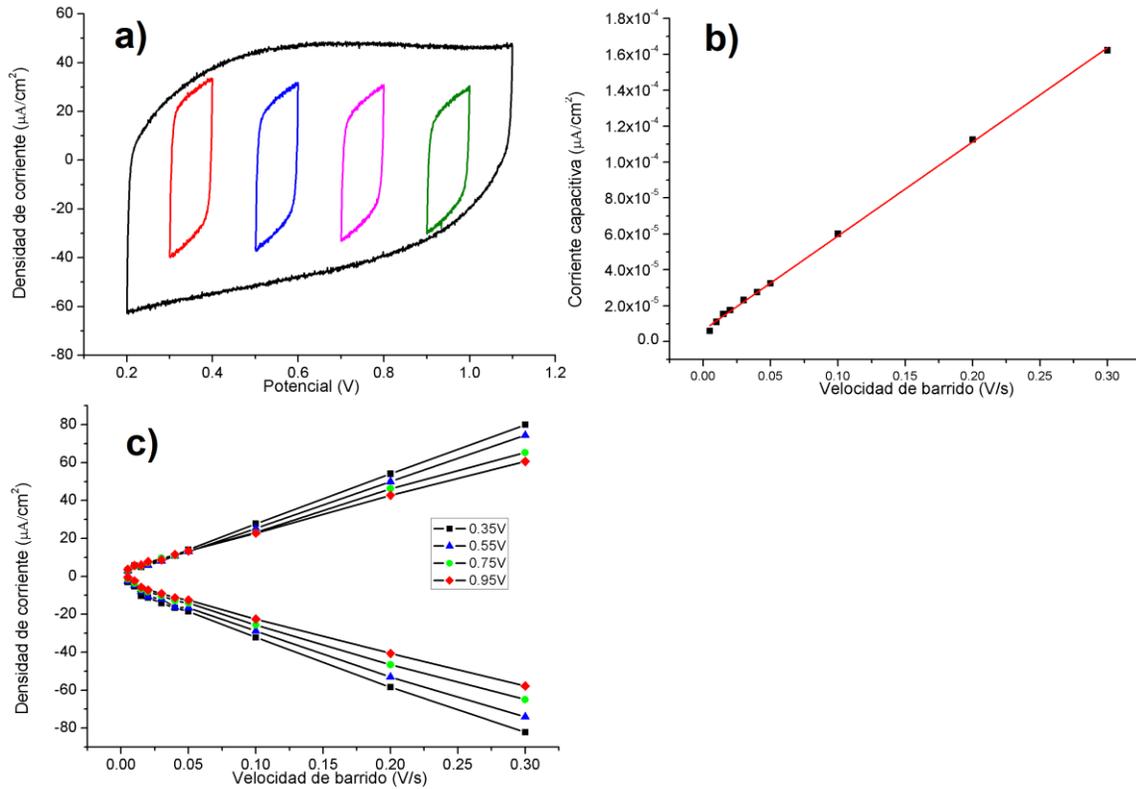


Figura 4.34. Electrodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 500°C en una solución de Na₂SO₄ 0.25 M: a) Voltamperometría diferencial con $\Delta E=0.1$ V a una velocidad de 100 mV/s, b) Pendiente para la corriente capacitiva en función de la velocidad de barrido en el intervalo de potencial 0.35 ± 0.5 V y c) Variación de la densidad de corriente anódica (j_a) y catódica (j_c) en función de la velocidad de barrido de potencial (v).

Los valores obtenidos de capacitancia diferencial fueron comparados con un valor de referencia asociado a la capacitancia específica (C_e) de $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ para electrodos de SnO₂, lo cual permite determinar el área electroactiva de la superficie del electrodo [44]. La **tabla 4.21** muestra los valores de capacitancia a diferentes potenciales para cada uno de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). En la **tabla 4.21** se observa que para cada electrodo, la capacitancia disminuye conforme incrementa el potencial (de 0.35 a 0.95 V) y este comportamiento es característico para materiales semiconductores tipo “n” según las gráficas de Mott-Schottky [93]. Además para cada potencial, la capacitancia disminuye conforme incrementa la temperatura de calcinación del electrodo. Consecuentemente, el factor de rugosidad calculado sigue la misma tendencia, es decir conforme incrementa la temperatura de calcinación del electrodo el factor de rugosidad disminuye. El factor de rugosidad más alto fue de 71.89 para el electrodo calcinado a 500°C y se reduce a 14.35 cuando la temperatura de calcinación fue de 600°C, es decir, un decremento del factor de

rugosidad de 76%. El decremento en el factor de rugosidad es aún mayor para el electrodo calcinado a 700 °C, en este caso, el decremento de f_r es de 90%. Por lo tanto, la temperatura de calcinación de los electrodos influye sobre al rugosidad superficial.

Tabla 4.21. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factores de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Ru(0.5%) calcinados a 500, 600 y 700 °C.

Ánodo	Potencial (V)				f_r , promedio
	0.35	0.55	0.75	0.95	
	Capacitancia($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)				
500°C	523.84	479.08	423.22	380.74	71.89
600°C	128.04	95.71	74.33	62.79	14.35
700°C	46.54	44.57	38.38	----	6.87

4.3.2.4. Pruebas de vida acelerada.

Las pruebas de vida acelerada de los electrodos de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) se realizó en solución 1 M H₂SO₄ imponiendo una densidad de corriente de 20 mA/cm². La evolución del potencial de celda bajo estas condiciones se muestra en la **figura 4.35**. Se observa que con el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 700°C, el potencial se incrementa bruscamente desde el momento en cual se aplica la corriente, mientras que para los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizado a 500 y 600°C, el incremento brusco en el potencial requiere de mayor tiempo y en consecuencia se consideran más resistentes a las condiciones severas de polarización. El criterio de la vida útil del electrodo se estableció al instante en el cual el potencial de celda alcanzó el valor de 10 V/ESM, asociado con la desactivación del ánodo relacionada con la resistencia de la película a la transferencia de carga. La estimación del tiempo de vida en condiciones normales de operación se realizó a partir de las condiciones de vida acelerada, de acuerdo al procedimiento establecido en la sección 4.2.2.4.

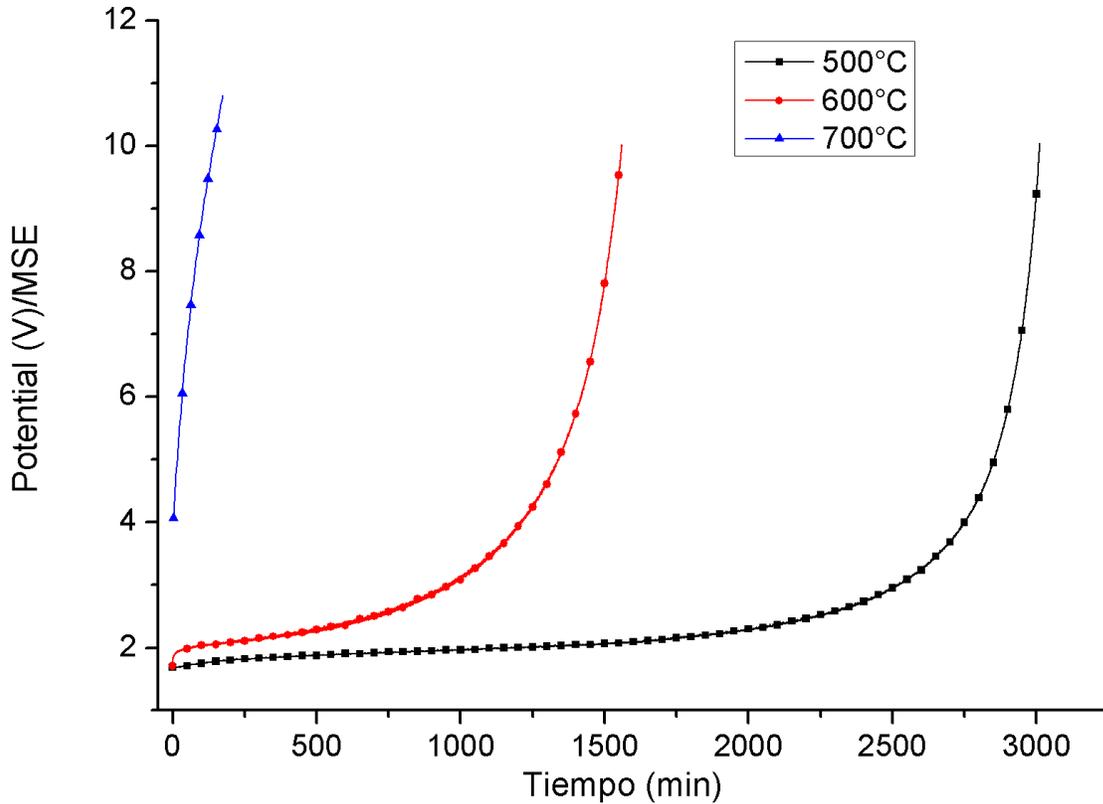


Fig. 4.35. Pruebas de vida acelerada (E vs t) de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). Solución electrolítica: H_2SO_4 1 M y $j=20 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

La **tabla 4.22** resume los datos del tiempo de vida acelerada y del tiempo de vida estimado en condiciones normales de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). Se observa que el tiempo de vida útil disminuye con el incremento en la temperatura de calcinación de los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$. El mayor tiempo de vida acelerada se produce con el electrodo calcinado a 500°C alcanzando un valor de 50.15 h, luego sigue el electrodo calcinado a 600°C con 25.9 h y finalmente el electrodo calcinado a 700°C con un valor de 2.9 h. El comportamiento observado sugiere que la temperatura de calcinación modifica la red de SnO_2 e induce cambios en el área superficial, las cual juega un papel importante en la estabilidad del electrodo. Adicionalmente, superficies compactas y que no limitan la transferencia de carga entre el electrodo y la solución, como es el caso para el electrodo a 500 °C, sugiere una mayor protección a la oxidación del sustrato de Ti a TiO_2 , debido a que evita el paso del electrolito soporte a través de las grietas de la película [94].

Tabla 4.22. Tiempos de vida de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C), bajo condiciones de operación acelerada y normal de operación.

Ánodos	Vida acelerada (V _A)		Vida (V _N) a condiciones normales de operación	
	min	h	min	días
500°C	3009.51	50.15	490057.21	136.12
600°C	1559.41	25.99	253928.41	70.53
700°C	174.00	2.9	472.22	0.13

4.3.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de fenol.

La evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) se realizó de forma similar a la de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(0, 1, 2 y 3%) (Sección 4.2.3), la cual consistió en la degradación de fenol mediante electrólisis de una solución acuosa de 100 ppm de fenol/0.25 M de Na₂SO₄. Los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) fueron utilizados como ánodos y como cátodo se utilizó una placa de acero inoxidable. La electrólisis de la solución de fenol se realizó en función del tiempo de electrólisis (0, 0.5, 1, 2 y 3 h). La densidad de corriente aplicada fue de 1.5 mA/cm². La degradación de fenol se siguió por: a) Espectroscopia UV-Vis, b) Determinación de carbono orgánico total (TOC) y c) Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

4.3.3.1. Espectroscopia UV-Vis.

La **Fig. 4.36** muestra los espectros UV-Vis de la solución de fenol (100 ppm/ 0.25 M de Na₂SO₄) con diferentes tiempos de electrólisis (0.5, 1, 2 y 3 h), para cada uno de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). El espectro UV-Vis de la solución blanco es insertada dentro de la **figura 4.36-(a-c)** y en ella se muestra dos bandas, la primera entre 200-220 nm corresponde a las transiciones $\pi-\pi^*$ del anillo aromático del fenol y la segunda banda aparece a 270 nm que corresponden al grupo funcional -OH [99]. Para un tiempo de electrólisis de 30 min (**Fig. 4.36-a**), el espectro UV-Vis de la solución de fenol es prácticamente invariable a usar el ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 500°C, con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinados a 600 y 700°C. Para el tiempo de electrólisis de 1 hora (**Fig. 4.36-b**) el espectro de la solución de fenol que se obtiene con el ánodo calcinado a 500°C no muestra cambios significativos en relación al blanco de la solución de fenol, excepto que surge un hombro de absorción poco perceptible en la región de 275 a 300 nm, sin embargo, los espectros asociados con ánodos calcinados a 600 y 700°C, siguen un comportamiento similar, el decremento en la intensidad de la banda de absorción en 270 nm es más significativo, simultáneamente, ocurre aumento de absorción en las regiones colaterales de la banda de absorción de fenol. Para el tiempo de electrólisis de 2 horas (**Fig. 4.36-c**), el espectro UV-Vis de la solución de fenol tratada con el ánodo calcinado a 500 °C no muestra cambios

significativos respecto al blanco de la solución, excepto una mejor definición de la banda que comienza a surgir en la región de 270 nm. Los espectros de las soluciones de fenol electrolizadas con los ánodos calcinados a 600 y 700 °C, muestran un decremento significativo en la intensidad de la banda en 270 nm del orden de 0.5 y 0.75 para cada caso, acompañado de un ensanchamiento de la banda. El ensanchamiento de la banda de 270nm puede atribuirse al traslape de absorbancias como resultado de la formación de subproductos de fenol por la electrólisis, simultáneamente, se produce un decremento significativo de la banda de absorción localizada entre 200-225 nm. Finalmente, con 3 horas de electrólisis (**Fig. 4.36-d**), el espectro UV-Vis obtenido con el ánodo calcinado a 500°C permanece sin cambios significativos respecto al blanco de la solución de fenol, mientras que los espectros UV-Vis obtenidos con los ánodos calcinados a 600 y 700 °C muestran la eliminación del pico de fenol y el decremento significativo de la banda de absorción de las transiciones electrónicas π de compuestos aromáticos. El comportamiento observado muestra que el proceso de electrooxidación con ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) depende de la temperatura de calcinación con la cual se sintetiza el electrodo. De acuerdo el estudio UV-Vis, el ánodo que resulta más eficaz en la degradación de fenol corresponde a Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 600 °C, el cual es comparable con el ánodo calcinado a 700 °C, mientras que el ánodo menos eficaz fue el calcinado a 500 °C.

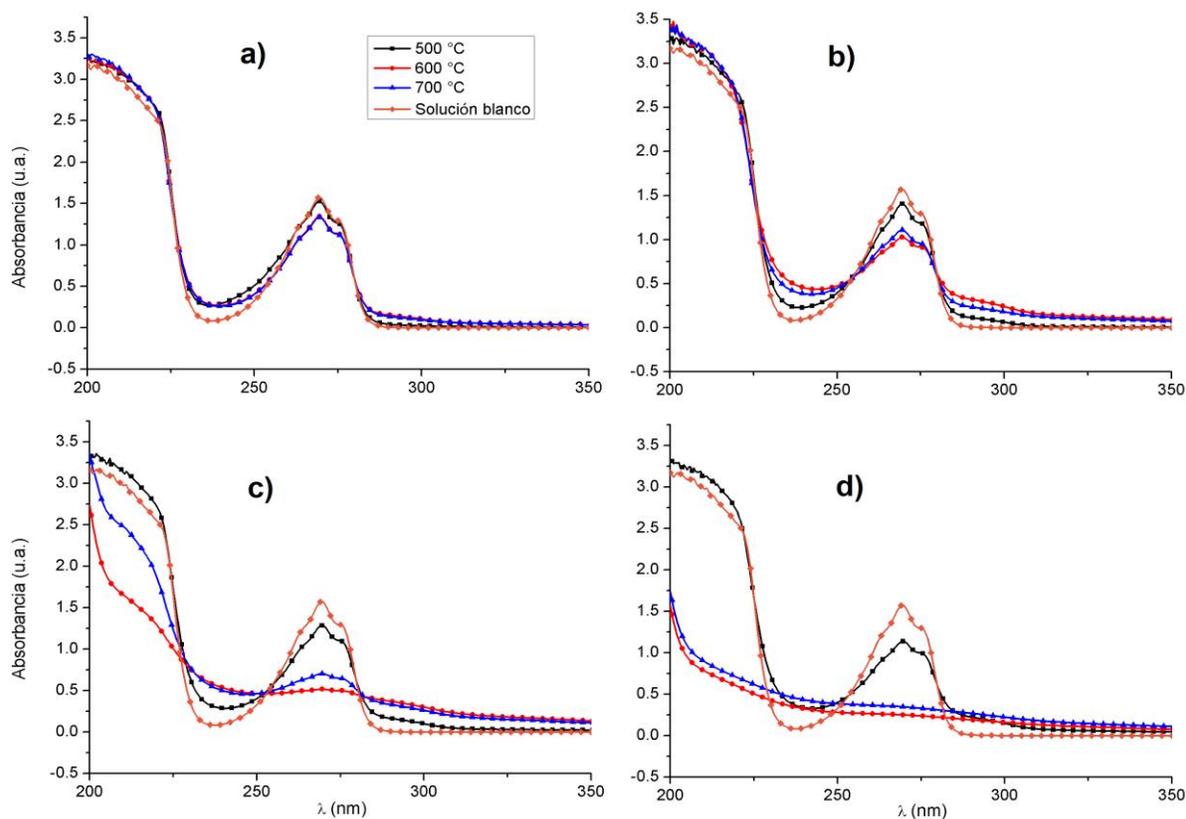


Fig. 4.36. Espectros UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm/0.25 M de Na_2SO_4) con los ánodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C) a corriente controlada ($1.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Tiempos de electrólisis: a)0.5h, b)1h, c)2h y d)3h.

4.3.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).

El análisis de carbono orgánico total de la solución de fenol (100ppm/0.25 M de Na_2SO_4) se realizó en función del tiempo de electrólisis con cada uno de ánodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). La **Figura. 4.37-a**, muestra los gráficos de $(\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}})$ vs tiempo de electrólisis, para cada uno de los ánodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ calcinados a 500, 600 y 700°C, respectivamente. En todos los casos se observa que el cociente $(\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}})$ disminuye con el tiempo de electrólisis, esto indica que el contenido de carbono orgánico total se reduce al incrementar el tiempo de electrólisis. El cociente $(\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}})$ vs tiempo de electrólisis disminuye con mayor rapidez con los ánodos sintetizados a 600 y 700°C que con el ánodo calcinado a 500°C. Para los ánodos sintetizados a 600 y 700°C, las curvas $\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}}$ vs tiempo de electrólisis son similares cuando el tiempo de electrólisis es menor o igual a una hora, sin embargo, para tiempos mayores de una hora, las curvas se separan ligeramente, siendo mayor la caída con el ánodo calcinado a 600°C. En el caso del electrodo calcinado a 500°C la curva $(\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}})$ vs tiempo de electrólisis se aparta del comportamiento observado con los electrodos sintetizados a 600 y 700 °C ya que el cociente $\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}}$

decrece lentamente. Con 3 horas de electrólisis, el porcentaje de remoción de TOC $TOC_{final}/TOC_{inicial}$ fue 31%, 73% y 66% con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinados a 500, 600 y 700°C, respectivamente. Estos resultados indican que la temperatura de síntesis constituye un factor determinante en las propiedades electrocatalíticas de las películas de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) en la degradación de fenol.

La **Figura 4.37-b** muestra la gráfica $-\ln(TOC/TOC_0)$ vs tiempo de electrólisis para cada uno de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). La dependencia lineal observada se ajusta a una cinética de primer orden que permite obtener los valores de la constante de velocidad (k_{app}). La **tabla 4.23** muestra los valores de k_{app} y del coeficiente de correlación R^2 para cada uno de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinados a 500, 600 y 700°C. El valor más alto de la constante de velocidad se obtiene para el ánodo calcinado a 600°C, seguido del ánodo calcinado a 700°C y el valor más bajo se obtiene con el ánodo calcinado a 500°C. La electrooxidación de fenol se favorece con valores altos de la constante de velocidad y por esta razón, el ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) calcinado a 600°C resulta el más eficaz para la remoción de TOC, mientras que el menos eficaz en la remoción de TOC es el ánodo calcinado a 500°C. El pobre desempeño de este ánodo podría estar relacionado con el bajo valor del potencial de inicio de la REO (1.21V) que es menos positivo que el valor correspondiente de los ánodos calcinados a 600 y 700°C.

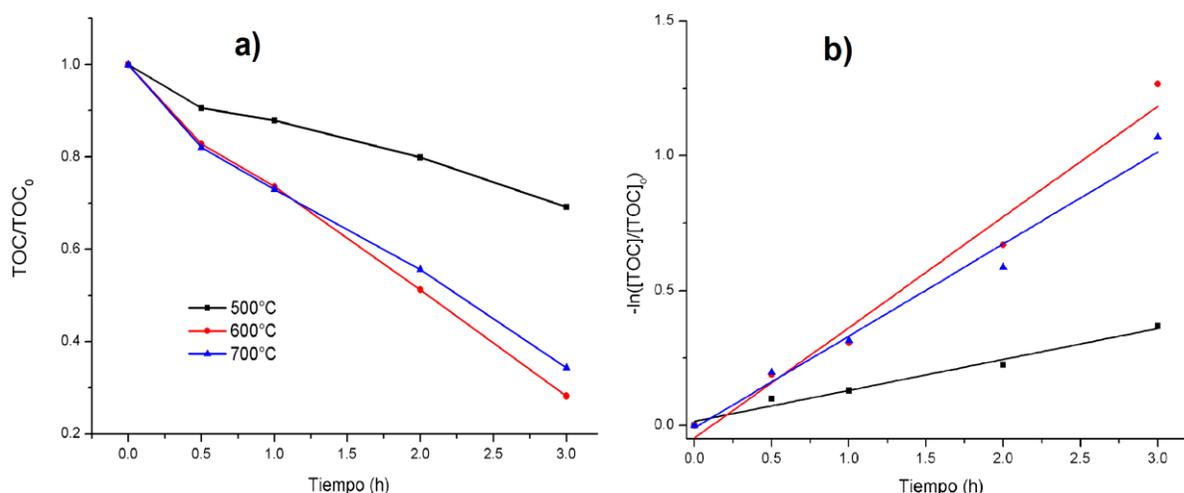


Figura 4.37. a) Remoción del TOC con respecto a TOC_0 en función del tiempo de electrólisis y **b)** cinética de remoción del TOC. Electrólisis a corriente controlada (1.5 mA/cm^2) de una solución de 100 ppm de fenol/ $0.25 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C).

Tabla 4.23. Constante de velocidad de la remoción de TOC por electrólisis de una solución de fenol con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). $j = (1.5 \text{ mA/cm}^2)$.

Ánodo	$K_{app}(h^{-1})$	R^2
500°C	0.114	0.981
600°C	0.409	0.975
700°C	0.340	0.982

4.3.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La **figura 4.38 a-c** muestra los cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm de fenol/0.25 M Na₂SO₄) antes y después de ser sometidas a electrólisis durante 0.5, 1, 2 y 3 horas con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). El cromatograma del blanco muestra un pico intenso característico de fenol con $T_R=229$ s y un pico adicional (B) de baja intensidad en $T_R=156$ s que corresponde a Na₂SO₄ (electrolito soporte). La evolución de los cromatogramas con el tiempo de electrólisis (**Fig. 4.38 a-c**) sigue el mismo patrón de comportamiento con los tres electrodos: el pico de fenol disminuye conforme incrementa el tiempo de electrólisis y surgen simultáneamente los subproductos formados por la electrólisis de fenol, asociados con los picos A, B y C (inserto en la **Fig. 4.38-a**) con tiempos de retención de $T_R=160$ s (que se superpone al pico de Na₂SO₄), $T_R= 187$ s y $T_R= 202$ s, respectivamente. Una particularidad en el cromatograma que proviene de la electrólisis con el ánodo sintetizado a 700°C es el pico D que aparece a $T_R=100$ s después de 3 horas de electrólisis (ver inserto en la **Fig. 4.38-c**). Los picos B y C en los cromatogramas son de baja intensidad y prácticamente invariables con el tiempo de electrólisis, sin embargo, el pico C incrementa su intensidad en correspondencia con el decremento en la intensidad del pico de fenol, como se observa en la **figura 4.38 a-c**. Los cromatogramas de las soluciones electrolizadas con el ánodo calcinado a 500°C (**Fig. 4.38-a**), muestran que 3 horas de electrólisis no fue suficiente para abatir el pico de fenol, ya que la reducción del pico de fenol con respecto al blanco fue poco significativa y para el caso del pico A es prácticamente invariable con el tiempo de electrólisis. Los cromatogramas de la solución electrolizada con el ánodo calcinado a 600°C (**Fig. 4.38-b**), muestran que 3 horas de electrólisis fue suficiente para abatir el pico de fenol, en este caso, la evolución del pico A muestra un máximo a las 2 horas de electrólisis y posteriormente disminuye su intensidad, esto indica que el fenol ha sido transformado y el subproducto de la electrólisis asociado con el pico A, tiende a desaparecer al prolongar el tiempo de electrólisis. Los cromatogramas de las soluciones electrolizadas con el ánodo calcinado a 700°C muestran un comportamiento similar con aquellos asociados al ánodo calcinado a 600°C; el pico de fenol es abatido a las 3 horas de electrólisis, sin embargo, el pico A asociado con los subproductos de la electrólisis siempre va en aumento, por consiguiente, el proceso de electrólisis con el ánodo calcinado a 700°C transforma el fenol favoreciendo la formación de subproductos asociados con el pico A. Los subproductos de la electrólisis de fenol podrían estar asociados con la formación benzoquinona, hidroquinona y catecol [101].

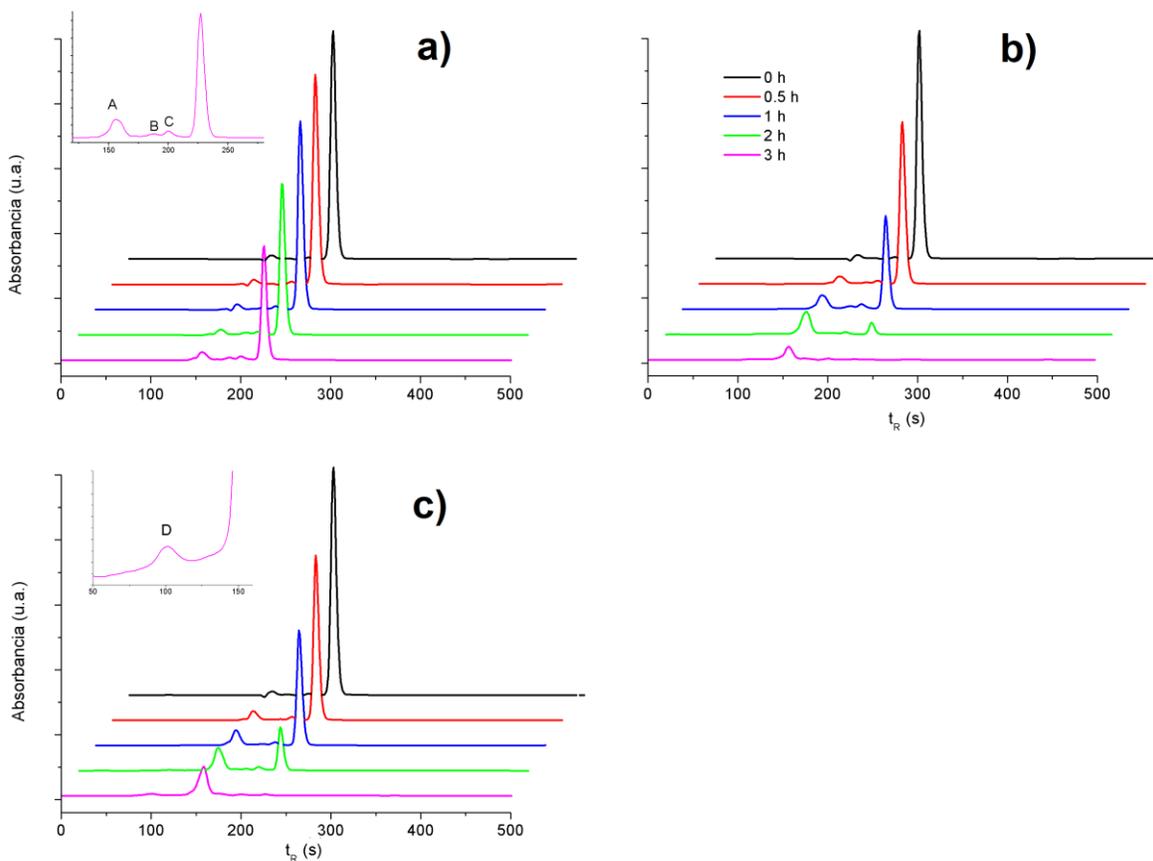


Figura 4.38. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na_2SO_4) sometidas a electrólisis a corriente constante (1.5 mA/cm^2) con los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación: a) 500, b) 600 y c) 700°C. Inserto en a) y d): ampliación del cromatograma con 3 h de electrólisis.

De acuerdo al mecanismo propuesto por Xiao-Yan Li y col. [102] para las posibles trayectorias de la degradación electroquímica de fenol que se ilustra en la **figura 4.22** de la sección 4.2.3.3, puede sugerir que la electrooxidación de fenol con los ánodos a 500, 600 y 700 °C tienden a seguir la ruta I, en la cual la etapa determinante es la ruptura del anillo aromático, debido a que presentan un abatimiento de fenol conforme avanza el tiempo de electrólisis y la formación de los productos A, B o C o D no aumentan significativamente conforme avanza el tiempo de electrólisis.

La **figura 4.39-a** muestra la variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis para cada uno de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(0.5\%)$ sintetizados a diferente temperatura de calcinación (500, 600 y 700°C). Se observa que la concentración de fenol decae con el tiempo de electrólisis. Para los electrodos calcinados a 600 y 700°C el decremento de fenol sigue un comportamiento similar y con ambos electrodos el fenol es prácticamente cero después de 3 horas de electrólisis. En contraste, con el electrodo calcinado a 500°C el decremento en la concentración de fenol es mucho

menor que el observado con los electrodos calcinados a 600 y 700°C, lo que indica que el electrodo calcinado a 500°C, no favorece la degradación de fenol, en este caso, cuando se alcanzan 3 horas de electrólisis la concentración de fenol es cercana al 50% de la concentración inicial.

Los datos experimentales HPLC de la degradación de fenol se ajustaron a una cinética de primer orden $-\ln C/C_o = k_{app}t$ siendo C la concentración de fenol al tiempo t y C_o la concentración inicial (**Fig. 4.39-b**). Los valores calculados de la constante de velocidad (k) y el coeficiente de correlación (R²) se resumen en la **tabla 4.24**. Los valores R² de las curvas $-\ln C/C_o = k_{app}t$ relacionadas con los ánodos preparados a 500 y 600°C confirman un buen ajuste al orden de reacción propuesto (n=1), sin embargo, las curvas de $-\ln(C/C_o)$ vs t para el ánodo preparado a 700°C, el valor de R² (0.895) se aleja de una cinética de primer orden, este comportamiento podría involucrar un cambio en el orden de reacción [110]. Para el ánodo preparado a 700°C, se graficó $1 - \ln(C/C_o)^{1/2}$ vs tiempo de electrólisis (**Fig. 4.39-c**) y la relación lineal observada con R² (0.997) sugiere que el orden de reacción es n=1/2, por consiguiente, la degradación de fenol, en este caso sigue una cinética diferente respecto a la electrólisis con los otros electrodos sintetizados a 500 y 600°C. Los datos en la **tabla 4.24** muestran que el mayor valor de la constante de velocidad (k) se obtiene con el ánodo preparado a 600°C, mientras que el valor menor de k fue para el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru a la temperatura de 500°C, por tanto, mayor velocidad en la degradación de fenol puede obtenerse con el ánodo preparado a 600°C. El ánodo a la temperatura de 500°C muestra un abatimiento pobre de fenol, quizás debido a que favorece la REO, asociado a un potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno menos positivo (1.21V) en comparación a los otros electrodos calcinados a 600 y 700°C.

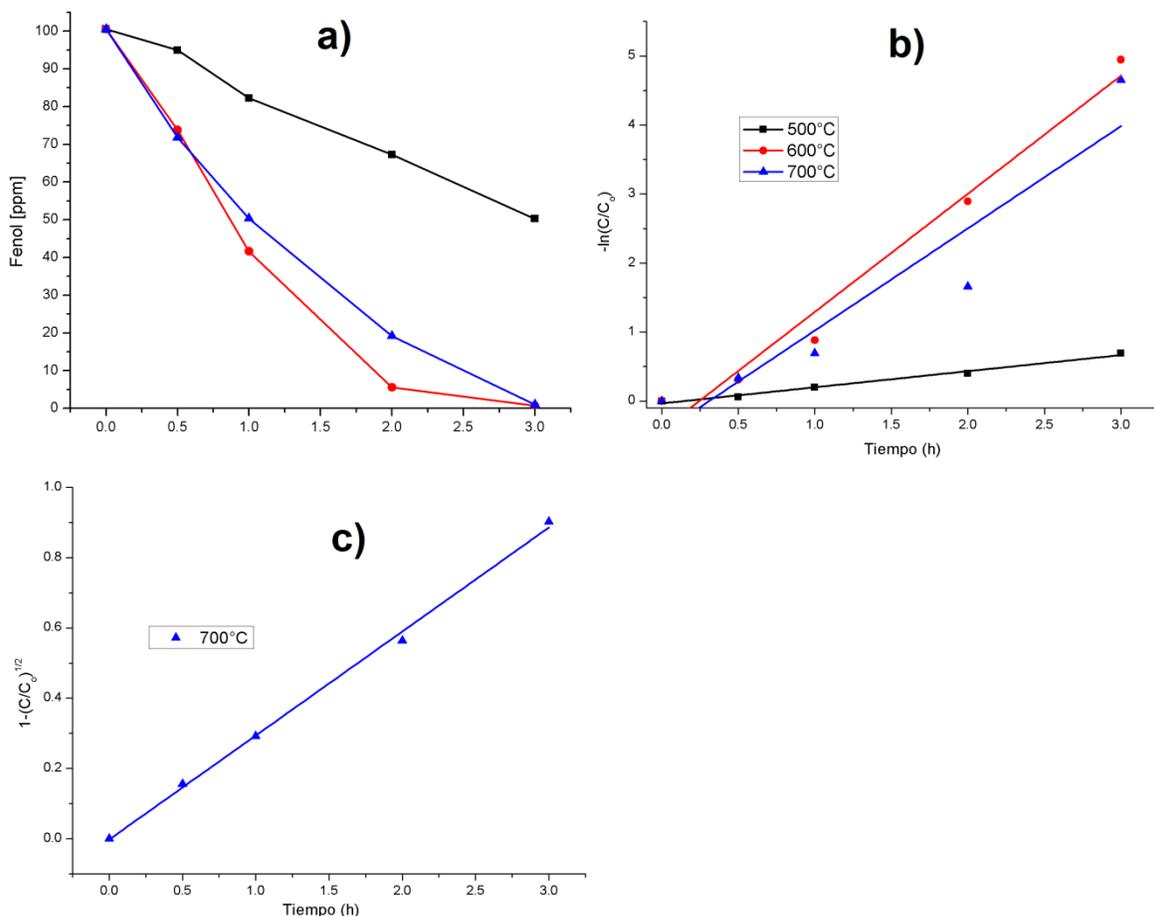


Fig. 4.39. Degradación de fenol: a) Variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis con los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$, sintetizados a diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C. b) cinética de orden $n=1$ para los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ y c) cinética de orden $n=0.5$ para el ánodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ preparado a 700°C. $j = 1.5 \text{ mA/cm}^2$.

Tabla 4.24. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol por electrólisis de los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$, sintetizados a diferente temperatura de calcinación: 500, 600 y 700°C.

Ánodo	Orden	$K_{app}(\text{h}^{-1})$	R^2
500°C	$n=1$	0.233	0.980
600°C	$n=1$	1.130	0.991
700°C	$n=1$	0.465	0.895
	$n=0.5$	0.295	0.997

4.3.3.4. Conclusión.

El análisis de la influencia de la temperatura de calcinación (500, 600 y 700 °C) en la síntesis de los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)}$ demuestra que la temperatura de 600°C favorece las propiedades electrocatalíticas para la electrooxidación de fenol, en comparación con los ánodos sintetizados a 500 y 700 °C, sin embargo, el tiempo de vida acelerada del electrodo sintetizado a 600 °C fue menor

comparada al de 500°C, pero mucho mayor al de 700 °C. Las propiedades del electrodo de Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(0.5%) sintetizado a la temperatura de calcinación de 600°C puede estar asociado a la sinergia de los siguientes factores: a) Una menor segregación de Sb en la superficie que puede afectar el proceso de transferencia de carga entre el electrodo y la solución, b) Predominancia del estado Sb⁵⁺ que nos sugiere una mayor portación de electrones, lo cual puede mejorar la transferencia de carga en la película, c) potencial más positivos del inicio de la reacción de evolución de oxígeno que está asociado a una mayor producción de -OH en la superficie, d) mayor corriente de intercambio, la cual favorece la transferencia de electrones entre el electrodo y la solución. El menor tiempo de vida acelerada del ánodo a 600°C, con respecto al de 500°C, puede estar relacionado a una superficie más agrietada que permite el paso del electrolito soporte hacia el sustrato de Ti, provocando su oxidación. Esta superficie agrietada puede estar relacionada al esfuerzo mecánico entre la película y el sustrato de Ti, asociado a los diferentes coeficientes de dilatación térmica durante el proceso de calcinación. Por lo tanto, estos resultados experimentales nos permite elegir el ánodo sintetizado a 600 °C como el candidato que puede seguir optimizándose, sobre todo en mejorar su tiempo de vida sin afectar sus propiedades electrocatalíticas, mediante la introducción de Ru en pequeñas cantidades (menor al 0.75% molar con respecto a Sn) y este estudio se analizará en la siguiente sección.

4.4. Influencia del contenido de Ru en el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)y de RuO₂ como intercapa de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%).

El estudio de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) bajo la influencia del contenido de Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75 % es la última etapa de esta investigación. En la etapa anterior se encontró que la temperatura óptima de preparación para el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru(0.5%) es a 600°C, sin embargo, es necesario encontrar la cantidad apropiada de Ru que aumente su tiempo de vida a condiciones aceleradas sin afectar sus propiedades electrocatalíticas. Adicionalmente, fue analizado el estudio del efecto de la intercapa de RuO₂ en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) y comparado a los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) variando el contenido de Ru.

4.4.1. Caracterización físico-química.

4.4.1.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y Energía dispersiva de rayos X (EDS).

Las micrografías SEM de los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(X%) siendo x 0, 0.25, 0.5 y 0.75 molar en la **Fig. 4.40-(a-d)** y el de intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) en la **Fig. 4.40-e**. La superficie para el ánodo Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) presenta diferencias bajo el efecto de Ru como dopante y como intercapa de RuO₂. Los ánodos que contienen Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75% presentan una superficie rugosa y compacta. Las grietas en la superficie son favorecidas con el ánodo con Ru al 0% y los ánodos con Ru al 0.25, 0.5 y 0.75% presentan grietas discretas. El ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) presenta una superficie compacta, rugosa y con grietas heterogéneas, mientras que el ánodo Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) la superficie es lisa y rugosa y presenta grietas homogéneas. El aspecto agrietado es característico de películas de óxidos metálicos Ti/SnO₂-Sb [70]. Las grietas pueden producirse durante el calentamiento por el esfuerzo mecánico entre el sustrato de Ti y la película, así como por la contracción de la resina polimérica carbonizada [69].

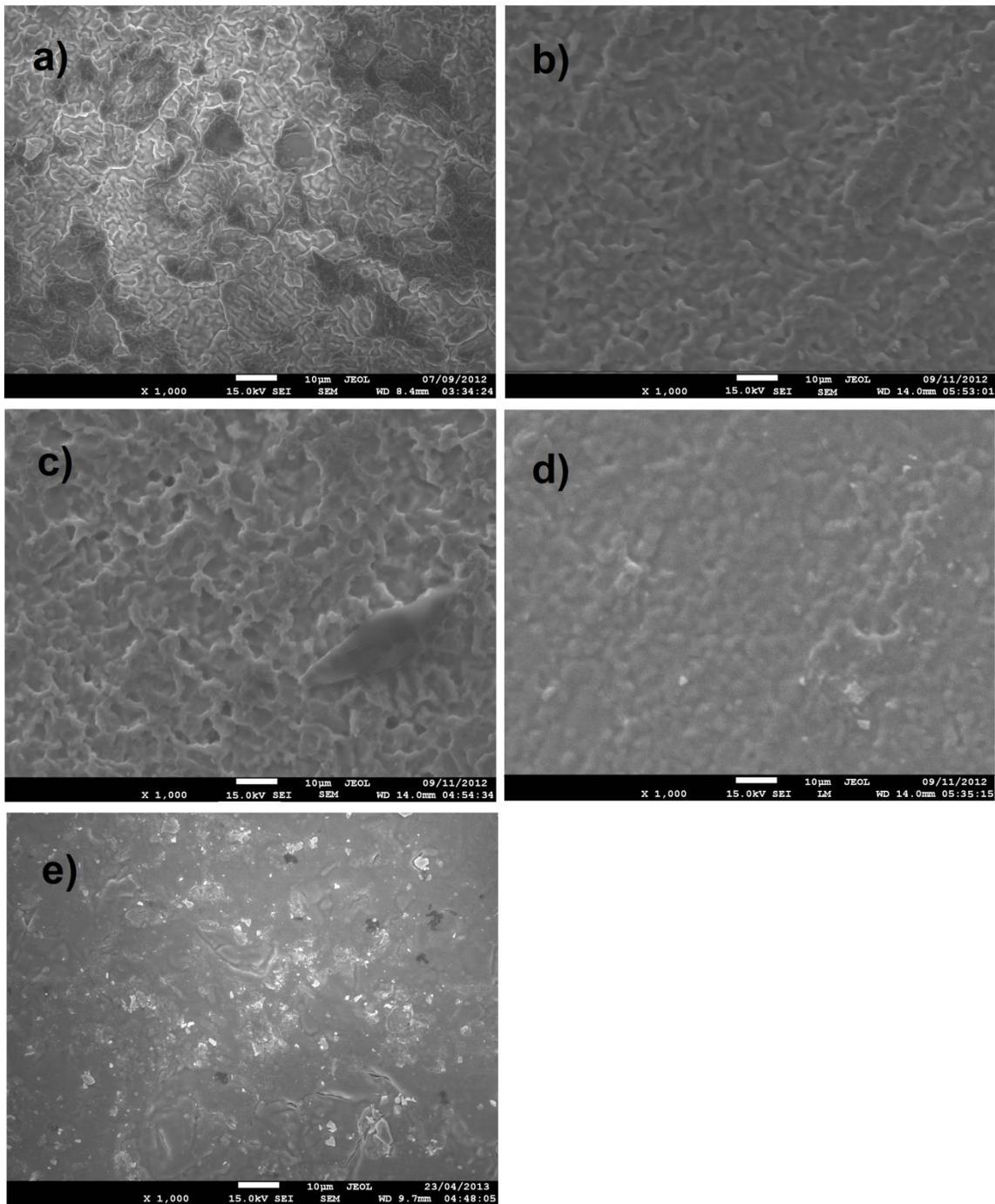


Figura 4.40. Micrografía SEM de ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) variando el contenido de Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5% y d) 0.75% y con la intercapa e) Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%). Temperatura de calcinación a 600°C en condiciones atmosféricas. Ampliación: 1000x.

En la **Fig. 4.41 (a-f)** se muestran los espectros EDS de las películas de los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) variando el contenido de Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75% y del que posee la intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%). Las líneas representativas de los elementos O(K_α=0.52 keV), Sn(L_α=3.44keV), Sb(L_α=3.60keV) confirma la presencia de estos elementos en la película. Las líneas de los elementos Sn y Sb se encuentran convolucionados debido a la cercanía entre las energías de ionización por lo que solo se observa una línea de energía para ambos elementos y este comportamiento fue también observado para un sistema Ti/SnO₂-Sb [70]. Las líneas correspondientes a Gd y Ru no fue posible detectarlas para los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%)-Ru(X%) probablemente al bajo contenido de Gd y Ru que supera el límite de detección del equipo. La línea de C(K_α=0.27 keV) puede vincularse al carbono atrapado dentro de la película oxidada durante el proceso de calcinación o al CO₂ adsorbido en la superficie [71]. El ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) presenta adicionalmente, una línea asociada al elemento Ru en L_α=2.55keV, proveniente de esta misma intercapa. En todas las muestras la línea de Ti(K_α=4.50 keV) puede observarse. La detección de Ti en todas las muestras y de Ru en el ánodo con intercapa, puede estar relacionado a que el espesor de película formada es menor a 1 μm y la capacidad de penetración del haz de electrones entre 1-7 μm, entonces es posible alcanzar a detectar el soporte de Ti y la intercapa de RuO₂. Es importante mencionar que la línea de Ti Ti(K_α=4.50 keV) es de menor intensidad para el ánodo Ti/RuO₂/SnO₂-Sb(5%)-Gd(1%) probablemente a un mayor espesor provocado por la intercapa de RuO₂ y alcanza a detectar a el sustrato de Ti en menor proporción.

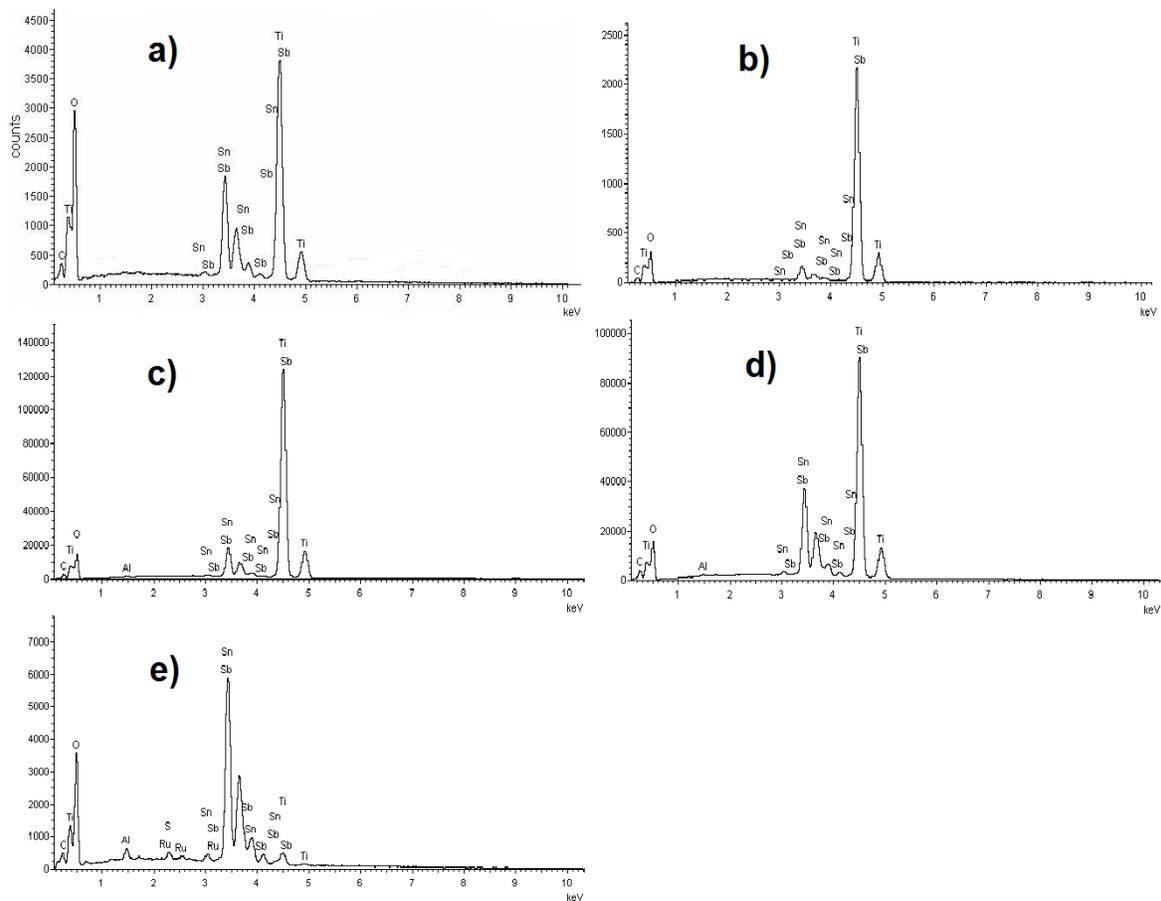


Fig. 4.41. Espectros EDS correspondiente a los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$ variando el contenido de Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, d) 0.75% y de intercapa e) $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)}$ a una amplificación de 1000 aumentos.

A partir de los espectros EDS de la **Fig. 4.41** es posible obtener los porcentajes atómicos para cada elemento presente en las películas, los cuales son calculados mediante el software del equipo INCA Energy Software para cada línea de los elementos detectados. Los porcentaje atómicos de los elementos Sn, Sb y O permitieron obtener Sn+Sb y la relación Sn+Sb/O. La **tabla 4.25** resume los porcentajes atómicos O, Sn+Sb y la relación atómica Sn+Sb/O para los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(X\%)}$ y $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)}$. Los resultados muestran que el contenido de O superficial disminuye conforme incrementa el contenido de Ru mientras que el ánodo con intercapa presenta casi la mitad del contenido de O comparado al de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0\%)}$. El contenido Sn+Sb aumenta conforme incrementa el contenido de Ru mientras que el ánodo con intercapa incrementa el doble comparado a $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0\%)}$. En consecuencia, la relación Sn+Sb/O sigue el orden $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0\%)} > \text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.25\%)} \geq \text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.5\%)} > \text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0.75\%)}$, mientras que $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)}$ presenta un valor de Sn+Sb/O 3 veces menor que $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0\%)}$. La mayor relación de Sn+Sb/O para $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb(5\%)-Gd(1\%)-Ru(0\%)}$ puede estar relacionado a la formación de SnO_2 estequiométrico, mientras

que los ánodos con menor relación Sn+Sb/O, como es el caso del ánodo de Ru al 0.25, 0.5, 0.75% y el de intercapa, sugiere un aumento superficial o segregación de Sn+Sb.

Tabla 4.25. Concentración porcentual atómica de los elementos Sn+Sb y O en la superficie de los ánodos.

Ánodo	Concentración atómica (%).		
	O	Sn+Sb	(Sn+Sb)/O
Ru(0%)	62.70	37.30	1.68
Ru(0.25%)	46.61	53.39	0.87
Ru(0.5%)	46.18	53.82	0.86
Ru(0.75%)	35.25	64.75	0.54
Intercapa RuO ₂	36.77	63.23	0.58

4.4.1.2. Difracción de rayos X (XRD).

La **Figura 4.42** muestra los difractogramas obtenidos para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopados con Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75% y el que posee intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%). En todos los difractogramas los planos cristalográficos 110, 101, 200 y 211 corresponde a la estructura del SnO₂ tipo casiterita de acuerdo a la carta JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 00-041-1445. También fue identificada para todas las muestras de electrodos, la presencia de Ti metálico (JCPDS-No. 00-044-1294), el cual corresponde al soporte de la película y la estructura tipo rutilo de TiO₂ (JCPDS No. 00-021-1276) probablemente formado con la oxidación de Ti, durante el proceso de calcinación. Cabe señalar que el plano 200 de SnO₂ ($2\theta=37.95$) y el plano 002 de Ti metálico ($2\theta=38.422$) están cercanos y no es posible diferenciarlos. Para el ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) fue identificado la estructura tipo rutilo de RuO₂ (JCPDS No. 00-040-1290) que corresponde a la intercapa y Ru metálico (JCPDS No. 06-0663) el cual puede haberse formado por la reducción de RuO₂ a Ru(0) debido a la ausencia de una atmosfera de oxígeno al cubrir la capa de RuO₂ con la capa de SnO₂-Sb durante el proceso de calcinación; se ha encontrado que partículas de rutenio metálico ($2\theta=44.2$) pueden estar presentes en películas de RuO₂ soportadas en Ti [62]. Con respecto a Gd y Ru, los difractogramas para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X), no se observa ninguna fase separada de la estructura tipo casiterita del SnO₂ lo que sugiere que Gd y Ru fueron capaces de introducirse sin modificar su estructura. Investigaciones recientes han encontrado que Gd no forma una fase separada de SnO₂ a una concentración menor o igual 6.25% molar [72, 73]. Los difractogramas de la **Fig. 4.42** muestra para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X) un cambio poco significativo en la intensidad relativa de los planos 110, 101 y 211 para aquellos con contenido de Ru de 0% y 0.25% y después existe un incremento de las intensidades relativas al pasar de 0.25% a 0.75% de Ru. Para el caso del ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), este induce una mayor intensidad en el plano cristalográfico 110 y una menor intensidad en el 200 comparado al ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%), mientras los planos 211 y 101 no hubo un cambio significativo en la intensidad relativa.

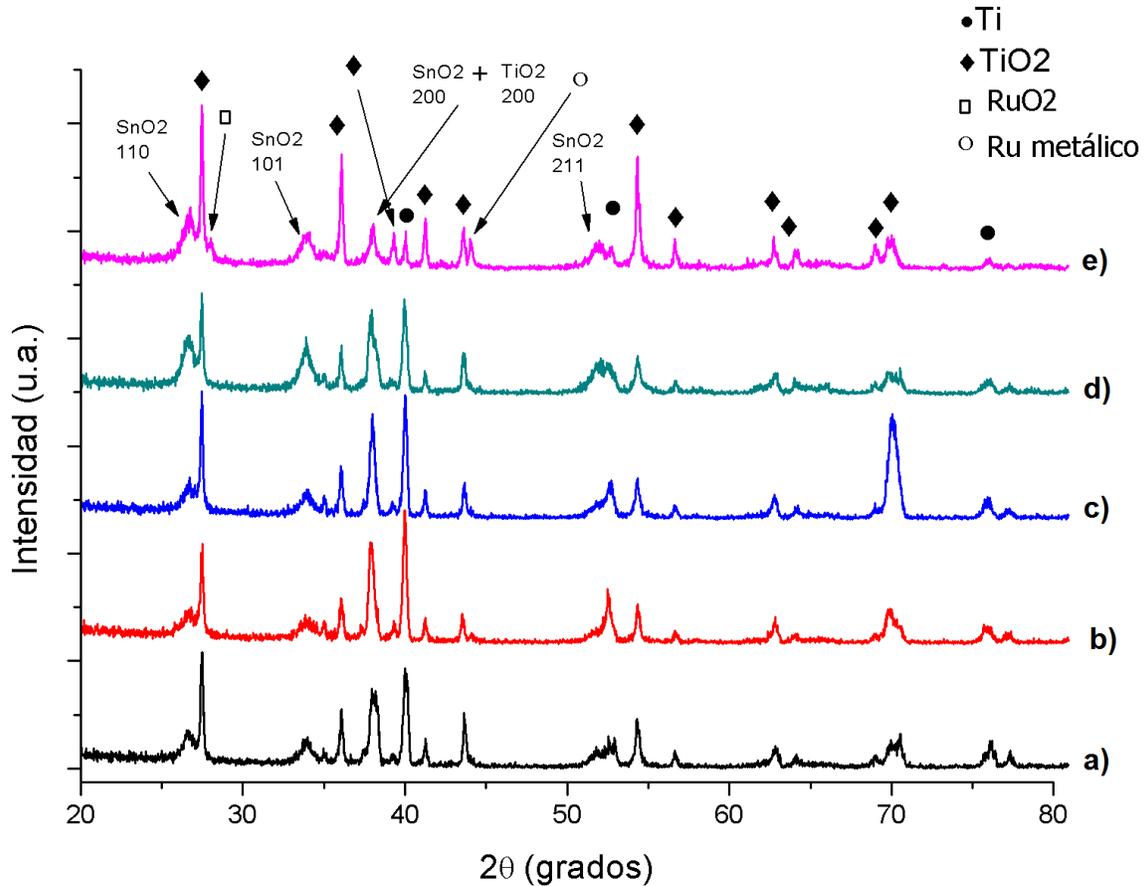


Fig. 4.42. Difractogramas de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, y d) 0.75% molar y e) Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

Recordando de la **Fig. 4.8** en la sección 4.2.1.2 que para cada plano cristalográfico de la estructura tipo casiterita del SnO₂ existe diferentes relaciones de Sn/O, resulta que el plano 101 tiene un mayor contenido de oxígeno por cada átomo de Sn, que son 2 átomos de Sn por cada 3 átomos de O. Entonces, un incremento del plano 101 puede inducir la formación de una mayor proporción de O con respecto a Sn en la red de SnO₂. De acuerdo a los difractogramas de la **Fig. 4.42** y como se mencionó en el párrafo anterior el aumento de las intensidades de los planos cristalográficos 110, 101 y 211 puede estar relacionado a un incremento en la cristalinidad de la red de SnO₂ o en otras palabras un mejor orden de largo alcance (patrón tridimensional repetitivo), mientras que un decrecimiento de la intensidad de los planos sugiere una distorsión en la estructura de SnO₂.

El cálculo de los parámetros de red y volumen de celda de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X) y el de intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) se presentan en la **tabla 4.26**. Los valores de los parámetros y de volumen de celda fueron calculados usando como referencia la estructura casiterita de SnO₂ (JCPDS No. 041-1445) y de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2.1.2.

Se observa que el parámetro de celda “a” disminuye de 4.738 a 4.687 Å cuando pasa de Ru al 0% al 0.25% y cuando pasa a Ru al 0.5% el valor se incrementa a 4.707 Å y finalmente el valor de “a” es constante con Ru al 0.75%. El parámetro de celda “c”, muestra un aumento de 3.199 a 3.236 Å al pasar del ánodo con Ru al 0% a 0.25% y después disminuye en 3.214 Å con el ánodo Ru al 0.5% y finalmente con el ánodo con Ru al 0.75% se mantiene constante el valor de “c” (3.219 Å). El volumen de celda decrece de 71.805 a 71.093 Å³ al pasar del ánodo con Ru de 0% a 0.25% y posteriormente aumenta el volumen de celda conforme lo hace el contenido del dopante Ru. Por otro lado, haciendo referencia al ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%), el valor del parámetro de celda “a” disminuye a 4.697 Å y “c” aumenta a 3.212 Å para al ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%). El valor del volumen de celda para el ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%) fue mayor comparado a el que posee la intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

En la película oxidada está constituida por una mezcla de diferentes iones metálicos que modifican los parámetros de red y de volumen de celda. En el sistema Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y el de intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) coexisten los radio iónicos: Sn⁴⁺(0.69 Å), Sn²⁺ (1.12Å), Ru⁴⁺ (0.62 Å), Ru³⁺ (0.68 Å), Sb³⁺(0.76 Å), Sb⁵⁺(0.60 Å) y Gd³⁺ (0.94 Å); la variación en los estados de oxidación de Sn, Ru, Sb y el reacomodo de iones de mayor o menor radio, son promotores de la modificación de parámetros de red y del volumen de celda. El dopante Ru induce un reacomodo de los iones metálicos causando una distorsión en la red de SnO₂ y entonces expandir el volumen de celda. El comportamiento de aumento del volumen de celda observado en la **tabla 4.26** para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) puede estar asociado a que Ru favorece un reacomodo de los iones con mayor radio mientras que para el ánodo con intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) puede estar relacionado a que favorece un decrecimiento del plano cristalográfico 200 causando por la intercapa de RuO₂ que predetermina el crecimiento del cristal de SnO₂-Sb-Gd(1%) causándole una distorsión a este.

Tabla 4.26. Parámetros de red y volumen de celda unitaria de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

Ánodo	Parámetro de red		V _{celda} (Å ³)
	a	c	
Ru(0%)	4.738	3.199	71.805
Ru(0.25%)	4.687	3.236	71.093
Ru(0.5%)	4.707	3.214	71.211
Ru(0.75%)	4.707	3.219	71.326
Intercapa de RuO ₂	4.697	3.212	70.864

4.4.1.3. Espectroscopia electrónica Auger (AES).

La **Fig. 4.43** muestra los espectros Auger obtenidos de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopados con Ru al 0, 0.25, 0.5, y 0.75% y de intercapa Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%). Todos los espectros muestran las transiciones electrónicas Auger de los elementos químicos O (KLL), Sn (MNN), Sb (MNN), Carbono (KLL) y Gd (MNN) (inserto en la **Fig. 4.43**) y las señales fueron identificadas en el libro “Handbook of Auger electron Spectroscopy” [77]. Sin embargo, la señal de Ru no fue identificada muy probablemente a que existe una separación entre las líneas de C KLL (273 eV) y Ru MNN (271 eV) de 2 eV, por lo que ambas señales se encuentran traslapadas. Los ánodos con Ru al 0.25, 0.25 y 0.75% presentan valores menos intensos en la transición electrónica C KLL comparado a Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%) y este comportamiento puede estar relacionado a que este último presenta un mayor contenido de O en la superficie, y entonces una mayor cantidad de CO es adsorbido en la superficie. Investigaciones han demostrado que gases reductores como CO pueden adsorberse en la superficie de películas de SnO₂ [111] y SnO₂-Sb [112] y remover un oxígeno para formar CO₂; el oxígeno en la superficie removido produce una vacancia de oxígeno, la cual se ioniza produciendo un electrón en la banda de conducción favoreciendo una mayor conductividad. La intensidad de las transiciones Sn(MNN), Sb(MNN), O(MNN), C(KLL) y Gd (MNN) es directamente proporcional a la concentración de estos elementos en la película. Adicionalmente se ha sugerido que las variaciones en la intensidad son asociadas a cambios en el estado de oxidación del átomo [78, 79], inducidos por la introducción del dopante Ru en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%).

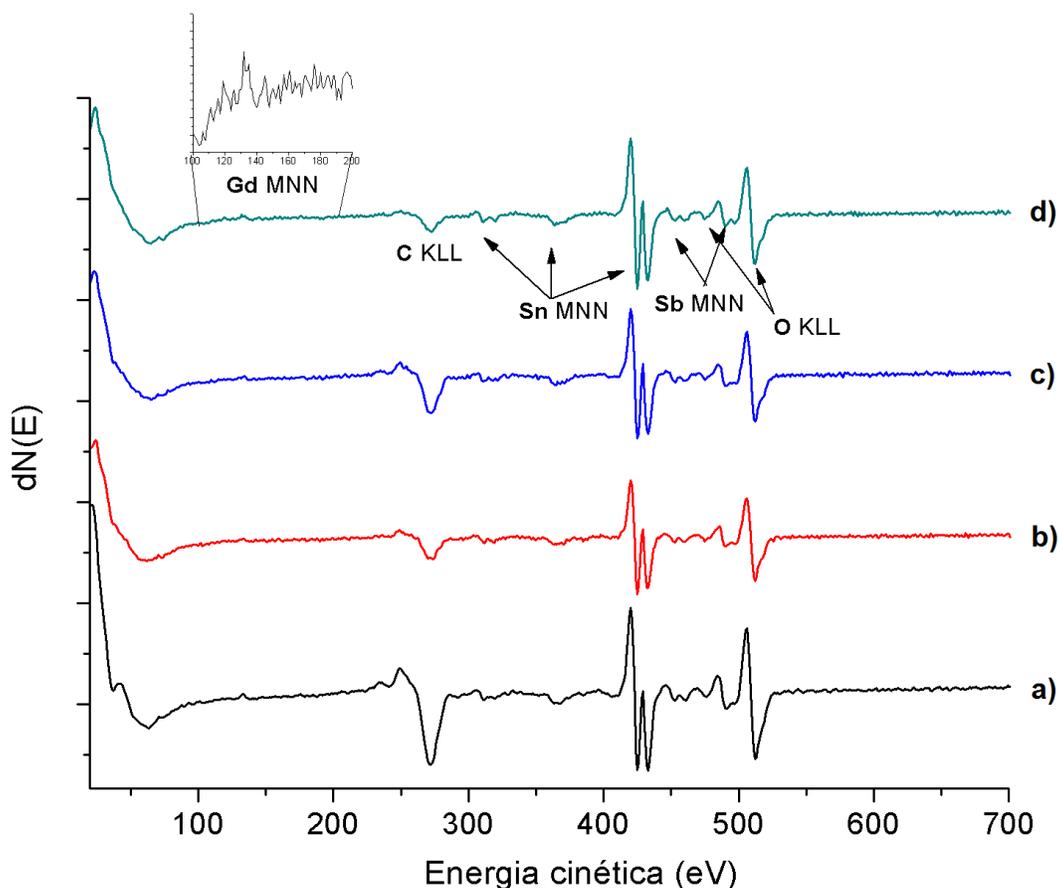


Fig. 4.43. Espectros Auger de las muestras Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%.

4.4.1.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Los espectros generales XPS de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopados con Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75% se muestran en la **Fig. 4.44**. Todos los espectros muestran los picos de fotoemisión de los elementos C_{1s}, O_{1s}, Sn_{3d}, Sb_{3d} y Gd_{4d} y las transiciones Auger Sb MNN, Sn MNN y O MNN (Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy) [80]. Los espectros de alta resolución de los picos Sn_{3d} y Gd_{4d} y O_{1s} traslapado con Sb 3d_{5/2} se encuentran insertos dentro de la **Fig. 4.44**. Es importante señalar que en todos los espectros XPS no fue posible observar la señal correspondiente a Ru lo cual puede estar relacionado a la sensibilidad de la técnica o al traslape de los picos C_{1s} y Ru3d_{3/2} que están cercanos entre sí, con energías de enlace de 284.5 y 284.2 eV, respectivamente. La deconvolución del pico Sb 3d_{5/2}+O_{1s} y Sb 3d_{3/2} se muestran en las **figuras 4.45 y 4.46**, respectivamente El procedimiento para el análisis cuantitativo fue realizado de la misma manera al descrito en la sección 4.2.1.4, el cual involucra la ecuación 4.1.

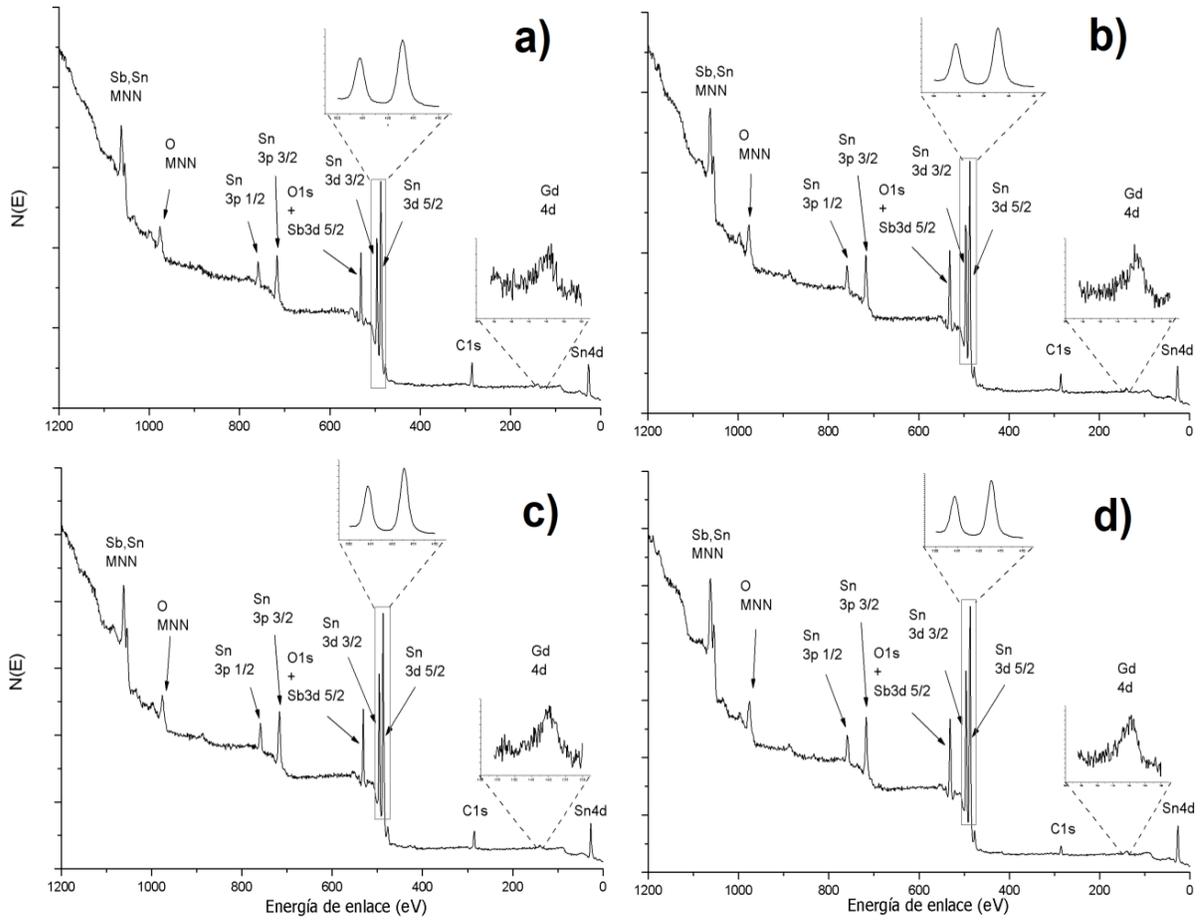


Fig. 4.44. Espectros generales de XPS del ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%. Los insertos corresponden a los espectros de alta resolución de los picos Sn 3d y Gd 4d.

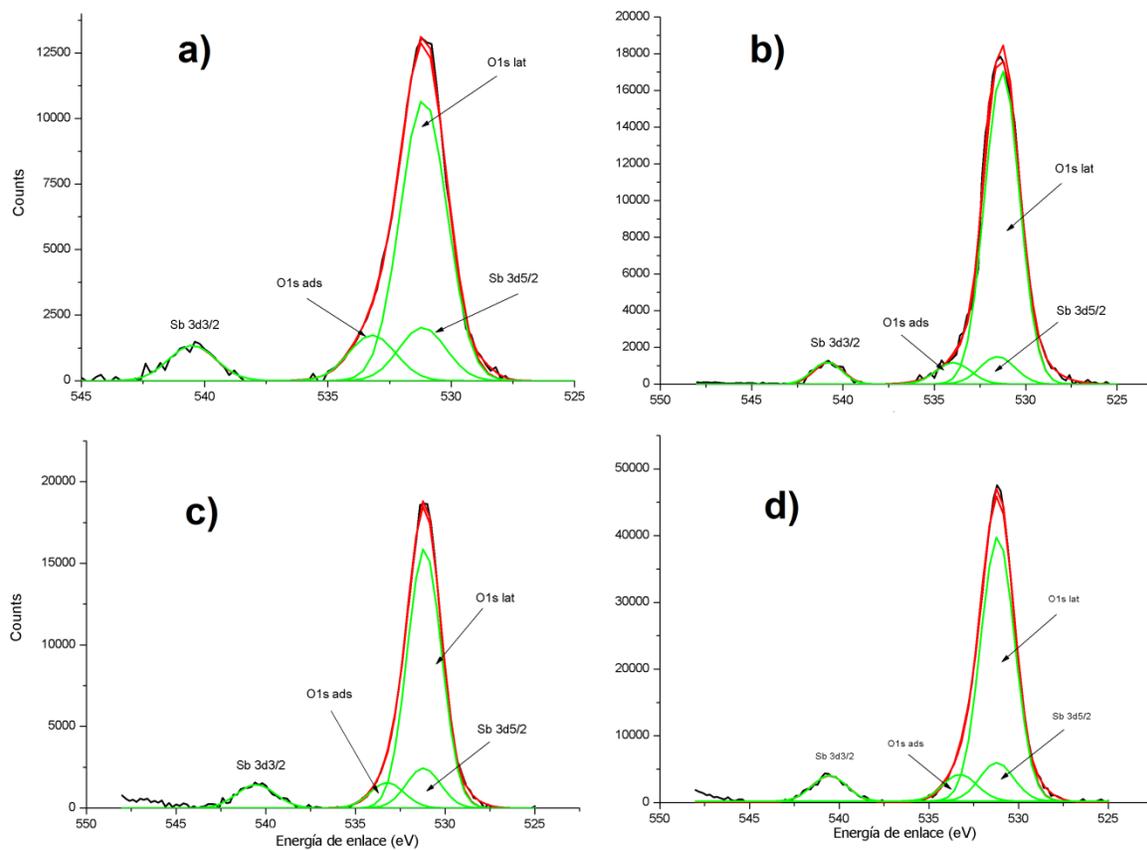


Fig. 4.45. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico $O_{1s} + Sb\ 3d_{5/2}$ correspondiente al ánodo $Ti/SnO_2-Sb-Gd(1\%)$ dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75% molar.

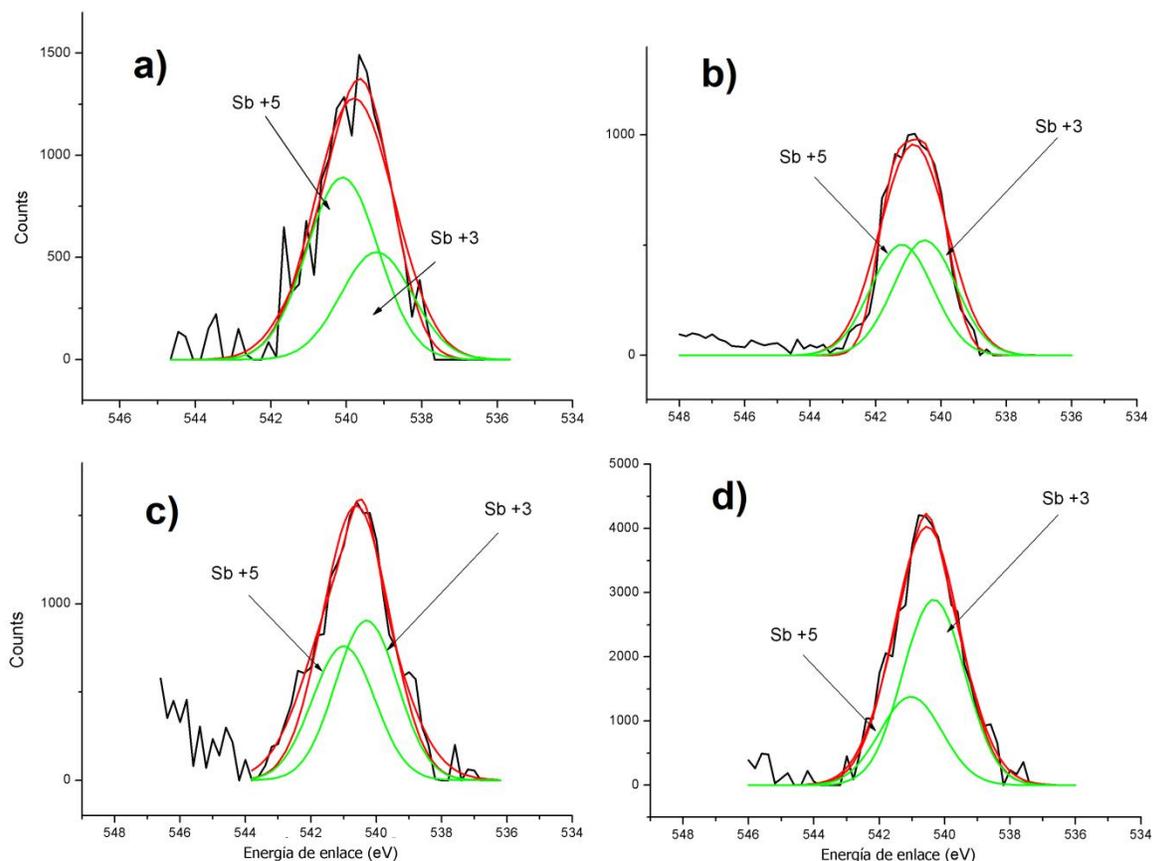


Fig. 4.46. Deconvolución del espectro XPS de alta resolución del pico Sb $3d_{3/2}$ correspondiente al ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru al a) 0, b) 0.25, c) 0.5, y d) 0.75%.

La **tabla 4.27** resume la concentración elemental de Sb⁵⁺, Sb³⁺, así como de la relación Sb⁵⁺/Sb³⁺ y Sb/Sn+Sb, oxígeno en la red (O_{red})/metales y oxígeno adsorbido $O_{ads}/\sum ni$ presentes en la superficie de la película para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X). El contenido de Sb⁵⁺ disminuye y el contenido de Sb³⁺ aumenta, y en consecuencia la relación Sb⁵⁺/Sb³⁺ disminuye conforme aumenta el contenido de Ru de 0% a 0.75%. La relación Sn/Sb en la superficie disminuye de 5.02 a 3.02 al pasar de Ru al 0% a 0.25%, y después en Ru al 0.5% incrementa el valor a 4.10 y este valor prácticamente se mantiene constante para Ru al 0.75%. Con respecto al oxígeno en la red (O_{red}), los ánodos con Ru al 0, 0.5 y 0.75% presentan valores similares y el valor más alto ocurre para el ánodo con Ru al 0.25%. Por otro lado, el oxígeno adsorbido (O_{ads}) en la superficie resultó mayor para el ánodo con Ru al 0%, mientras que los ánodos con Ru al 0.25, 0.5 y 0.75% sus valores fueron menores y similares entre ellos.

El aumento del contenido de Sb en la superficie puede estar relacionado a una mayor incorporación de Sb en el bulk o interior de la película de SnO₂. Se ha sugerido que Sb está en mayor proporción en el interior de la película con el estado de oxidación Sb⁵⁺ (0.60Å) que sustituye a Sn⁴⁺ (0.69Å) fácilmente por las similitudes de los radios iónicos [83]. La introducción del dopante Ru en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) sugiere un cambio en los límites de

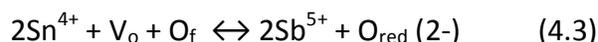
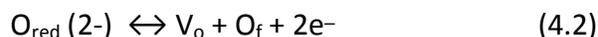
solubilidad de Sb en SnO₂. Un mayor enriquecimiento de Sb en la superficie podría alterar las propiedades químicas y físicas (conductividad, resistencia, banda prohibida, potencial químico, etc.) que el resto del bulk [85]. Cuando las cantidades de los estados de oxidación Sb⁺⁵ y Sb⁺³ son equimolares como es el caso del ánodo con Ru al 0.25% y 0.5% (Tabla 4.26) suponen que Sb se encuentra como una mezcla equimolar de valencias de Sb III y V y es representada por el estado de oxidación Sb⁺⁴ con la fase SbO₂ y aunque la fase de SbO₂ no aparece como fase separada en los espectros de XRD, argumentan es posible su formación debido a que la energía superficial es menor que la energía de transición de fase [84].

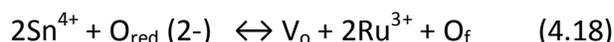
Las propiedades electrocatalíticas de los electrodos está gobernada en gran medida por las deficiencias de oxígeno que presente la red de SnO₂ [113]. Una mayor cantidad de Sb⁺⁵ dentro de la red de SnO₂ favorecerá una mayor donación o portación de más electrones a la banda de conducción, favoreciendo la conductividad de la película y al mismo tiempo que las vacancias de oxígeno son inhibidas. Una mayor proporción de Sb⁺⁵ y al mismo tiempo una menor relación de Sb/Sn+Sb en la superficie como es el caso para el ánodo con Ru al 0.25% supone una mayor cantidad de oxígeno dentro de la red de SnO₂. Un valor mayor en la relación de oxígeno de la red (O_{red}) y de oxígeno adsorbido (O_{ads}) juega un papel muy importante en el proceso de electrooxidación [31].

Tabla 4.27. Análisis cuantitativo de las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopados con Ru al 0, 0.25, 0.5 y 0.75%.

Ánodo	Concentración elemental (% mol)				Concentración relativa	
	Sb ⁵⁺	Sb ³⁺	Sb ⁵⁺ /Sb ³⁺	Sb/(Sn+Sb)	O _{red} /Metales(Sn,Sb y Gd)	O _{ads} /Σni
Ru(0%)	62.89	37.11	1.69	5.02	1.51	8.17
Ru(0.25%)	50.94	49.06	1.03	3.02	1.87	4.11
Ru(0.5%)	45.63	54.37	0.83	4.10	1.45	5.21
Ru(0.75%)	32.28	67.72	0.47	3.80	1.46	5.35

Feng y col. [53] proporcionan un modelo útil para el proceso de transferencia de los •OH adsorbidos en la superficie del ánodo hacia el interior de la red del SnO₂ tomando en consideración las vacancias de oxígeno (V_o). Retomando la sección 4.2.1.4 donde se describe la relación entre oxígeno en la red (O_{red}) y la vacancia de oxígeno (V_o) y los átomos de oxígeno libre (O_f=O₂) en el SnO₂ (ecuación 4.2) y como es balanceada la carga cuando ocurre una sustitución de Sn⁴⁺ por Sb⁵⁺ (ecuación 4.3) y Gd³⁺ (ecuación 4.4). El dopante Ru con el estado de oxidación IV no afecta la carga de Sn⁴⁺, sin embargo su estado de oxidación Ru³⁺ puede originar la movilidad de O_{red} (-2) y originar una V_o y un O_f (ecuación 4.18), de forma similar al producido por Gd³⁺ en la ecuación 4.4.



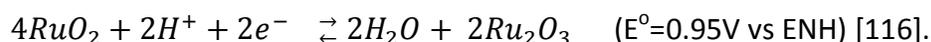


Tomando en cuenta que al sustituir el ion Sn^{+4} por Sb^{+5} incorpora más oxígeno a la red de SnO_2 y proporciona electrones en exceso que puede donar a la banda de conducción y mejorar la conductividad de la película (ecuación 4.3). En la sección 4.2.1.4 se demostró que la concentración de Gd al 1% en $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ no tiene un efecto significativo en la disminución de la relación de O_{red} . Al dopar en bajas cantidades de Ru al ánodo $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}$ con 0.25, 0.5 y 0.75% molar parece no afectar significativamente la tendencia originada por Sb^{+5} , es decir, no afecta la relación de O_{red} en la superficie, como puede observarse en la **tabla 4.27**. Este resultado sugiere menos posibilidad que los $\bullet\text{OH}$ sean quimisorbidos en la superficie durante la electrooxidación para los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1)-Ru(X)}$ y que tengan propiedades electrocatalíticas similares.

4.4.2. Caracterización electroquímica.

4.4.2.1. Voltamperometría cíclica.

La **Figura 4.47** muestra los voltamperogramas de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1)-Ru(X\%)}$ y del electrodo con intercapa ($\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$) en una solución Na_2SO_4 0.25 M. Para los electrodos dopados con Ru el intervalo de potencial fue de -0.1 a 1.6 V/ESM, mientras que para el electrodo con intercapa, el intervalo de potencial fue de -0.1 a 1.4 V/ESM. En todos los casos la velocidad de barrido de potencial fue de 50mV/s. Los voltamperogramas de los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1)-Ru(X\%)}$ exhiben dos regiones de potencial: La región capacitiva y la región asociada con la reacción de evolución del oxígeno (REO) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. El voltamperograma del electrodo con intercapa, $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$, exhibe también dos regiones de potencial: una región pseudocapacitiva entre 0 y 0.7 V y otra a valores de potencial más positivos que 0.7 V. En el barrido hacia potenciales positivos, en la región pseudocapacitiva se observan dos picos anódicos que anteceden el proceso de evolución de oxígeno. En el barrido inverso de potencial solo se observa un pico catódico en correspondencia al pico anódico menos positivo. La región pseudocapacitiva involucra la corriente capacitiva, además del proceso faradaico, asociado con la reacción redox del par $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ en acuerdo con las referencias [114, 115]. En la segunda región de potencial (con valores más positivos que 0.7 V) predomina la reacción de evolución de oxígeno (REO) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$. Es importante notar la diferencia voltamperométrica de un electrodo de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$ dopado con Ru y un electrodo con intercapa de RuO_2 . En el primer caso, la región capacitiva está libre de contribuciones faradaicas, mientras que en el segundo caso las contribuciones faradaicas están presentes e involucran el par $\text{Ru}^{\text{IV}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ de acuerdo con la siguiente ecuación:



Por tanto, la respuesta voltamperométrica del electrodo con intercapa de RuO_2 indica que la intercapa reacciona en el medio electrolítico bajo la perturbación electroquímica, en consecuencia la intercapa podría estar expuesta a la superficie o bien la intercapa

interacciona con el medio electrolítico a través de la grietas producidas en la película del electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) durante el proceso de preparación.

Adicionalmente, se observa que las corrientes anódicas de la reacción de evolución de oxígeno se incrementan significativamente conforme incrementa el contenido de Ru en la película del electrodo. Sin embargo, los valores más altos de la corriente de evolución de oxígeno son observados con el electrodo con intercapa de RuO₂.

La **tabla 4.28** muestra los valores de potencial de inicio de la reacción de evolución de oxígeno y de las corrientes capacitivas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%). Para el electrodo con intercapa de RuO₂ (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) no se reportan corrientes capacitivas debido a las contribuciones faradaicas. Se puede observar que el potencial de evolución de oxígeno para el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%), en ausencia y presencia de Ru, es prácticamente el mismo (~1.1 V), independientemente del contenido de Ru. Sin embargo, el potencial de evolución de oxígeno del electrodo con intercapa de RuO₂ se reduce considerablemente (0.65 V/ESM) favoreciendo la actividad electrocatalítica hacia la reacción de evolución de oxígeno [44]. Este efecto provocado por la intercapa limita sus posibilidades de aplicación como ánodo para la oxidación de compuestos aromáticos. Por otra parte, las corrientes capacitivas anódicas y catódicas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) se incrementan conforme incrementa el contenido de Ru.

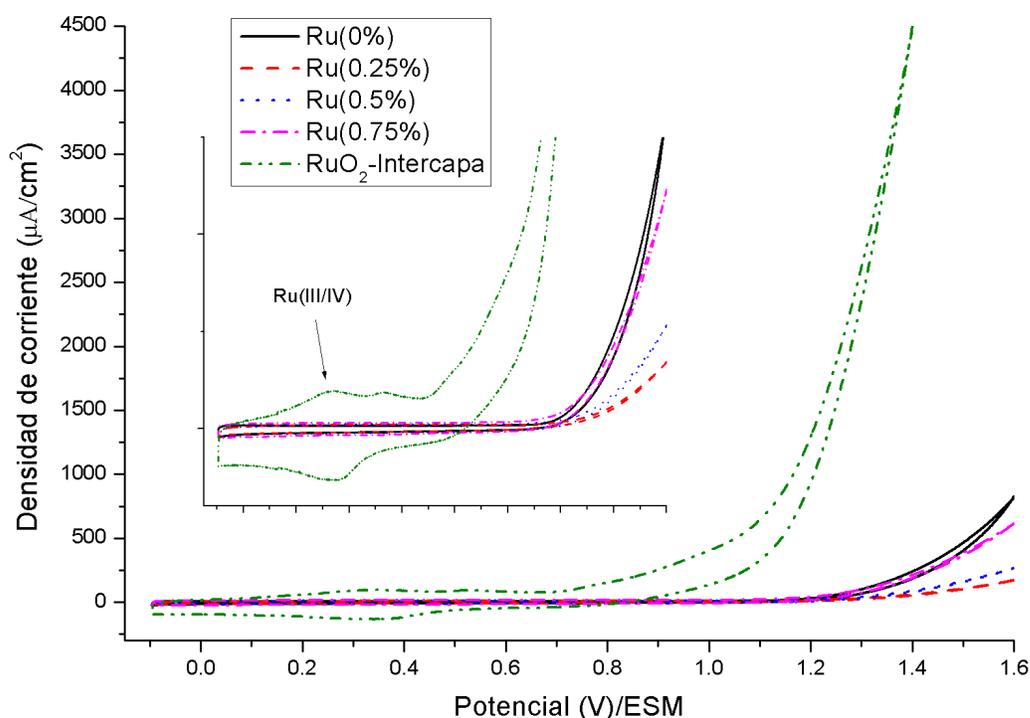


Figura 4.47. Voltamperogramas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru al 0, 0.25, 0.5, 0.75% y del electrodo con intercapa de RuO₂ en una solución Na₂SO₄ 0.25 M. Velocidad de barrido de potencial: 50 mV/s.

Tabla 4.28. Potenciales de inicio para la reacción de evolución de oxígeno y corrientes capacitivas.

Ánodo	E(V)/MSE	Corriente capacitiva	
		Anódica (i_a)	Catódica (i_c)
Ru(0%)	1.11	8.09	-10.59
Ru(0.25%)	1.09	9.125	-10
Ru(0.5%)	1.10	11.09	-12.96
Ru(0.75%)	1.08	14.21	-17.15
RuO ₂	0.65	95.93*	-133.43*

*Corresponde a la corriente del pico anódico y catódico de la reacción redox Ru^{IV}/Ru^{III}

4.4.2.2. Reacción de evolución de oxígeno (Tafel).

La **figura 4.48** muestra las curvas de polarización η - $\log_{10}(j)$ de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y del electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)). Los intervalos de potencial analizados corresponden a la zona donde se inicia la reacción de evolución de oxígeno. Las curvas η - $\log_{10}(j)$ de los ánodos dopados con Ru muestran pendientes paralelas, mientras que en ausencia del dopante Ru (Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)) y en presencia de la intercapa de RuO₂ las pendientes (η - $\log_{10}(j)$) son diferentes.

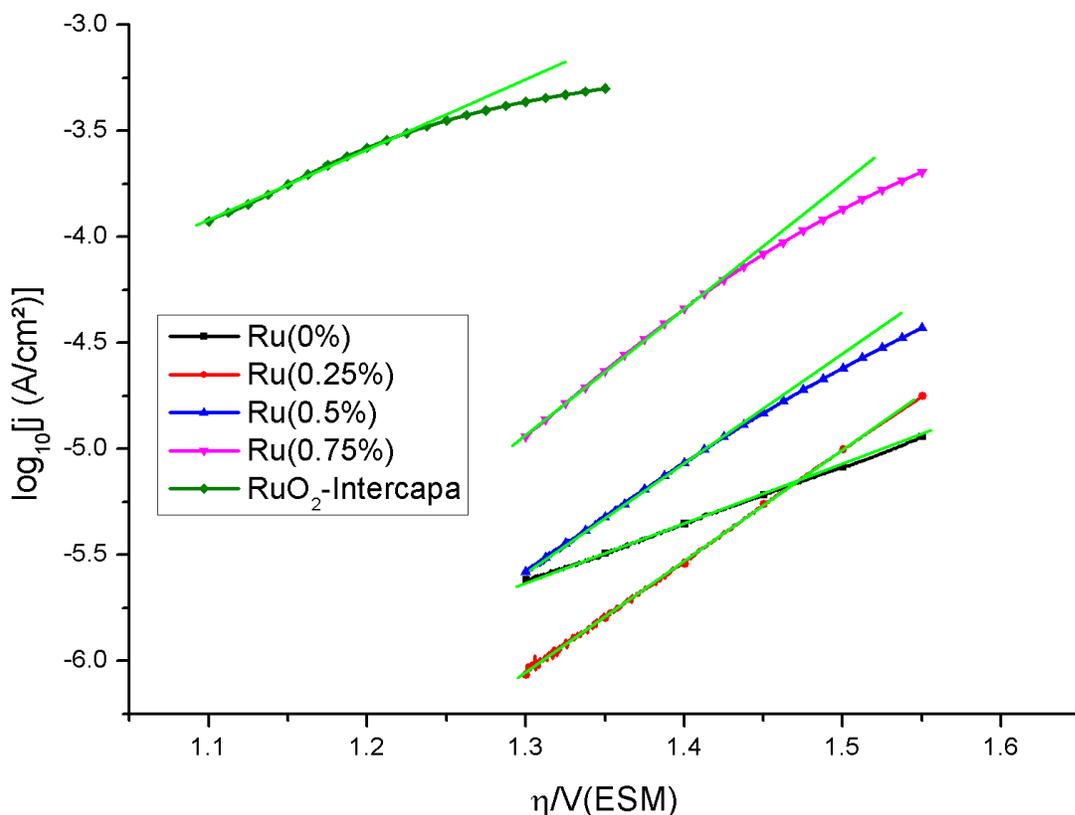


Figura 4.48. Pendientes de Tafel para la reacción de evolución de oxígeno de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopado con Ru: 0, 0.25, 0.5, 0.75% y electrodo con intercapa: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), en una solución de H₂SO₄ 0.25 M a una velocidad de barrido de 0.5mV/s.

Los valores calculados de pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia electrónica (α) y de densidad de corriente de intercambio (j_o) fueron calculados a partir de las curvas de la **Figura 4.48** y los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 4.29**. Para los electrodos (Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%)) las pendientes de Tafel son de mismo orden de magnitud (0.08 V/dec) y prácticamente independientes de la cantidad de Ru. Para el electrodo de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) libre de Ru y para el electrodo con intercapa de RuO₂, las pendientes de Tafel son igual a 0.120 V/dec. De acuerdo al mecanismo propuesto en las ecuaciones 4.5-4.8 de la sección 4.2.2.2, los valores cercanos a 0.120 V/dec sugiere un mecanismo donde la etapa determinante es la transferencia de un solo electrón $S - H_2O \rightarrow S - OH + H^+ + e^-$ (ecuación 4.5), como son el caso de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%). En el caso de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) con Ru al 0.25, 0.5 y 0.75% los valores de pendiente de la Tafel sugiere un cambio en el mecanismo de la REO. Los valores de las pendientes de Tafel cercanos a 0.60 mV son característicos de los ánodos RuO₂ [114] y su etapa determinante de la reacción de evolución de oxígeno es la ecuación 4.6: $S - OH \rightarrow S - O^- + H^+$. El valor de la pendiente de Tafel ~ 0.08 V/dec para los electrodos dopados con Ru sugiere un comportamiento mixto, es decir, la etapa determinante de la REO está asociada con las ecuaciones 4.5 y 4.6. Este comportamiento podría estar relacionado con el cambio en la fuerza de enlace entre los intermediarios con oxígeno (S-OH, S-O⁻ y S-O) y la superficie del óxido [44]. Por otro lado, el coeficiente de transferencia (α) es del orden de 0.7 para todos los electrodos dopados con Ru; para el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) libre de Ru y para el electrodo con intercapa de RuO₂ el coeficiente α es del orden de 0.5. La asimetría en la barrera energética para valores de $\alpha \neq 0.5$ podría hacer más difícil la generación de radicales $\bullet OH_{ads}$ en la superficie. Adicionalmente, se observa que el valor más bajo de la densidad de corriente de intercambio se obtiene para el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) libre de Ru, sin embargo, el valor de la corriente de intercambio se incrementa conforme incrementa el contenido de Ru y es significativamente mayor para el electrodo con intercapa de RuO₂. Esto implica que al incrementar el contenido de Ru en la película de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) la constante de velocidad estándar (k^0) se incrementa y es significativamente más alta para el electrodo con la intercapa de RuO₂.

Tabla 4.29. Valores de pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio obtenidos de las curvas de polarización para los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

Ánodo	b (V/dec)	α	$J_o/(10^{-10} \text{Acm}^{-2})$
Ru(0%)	0.120	0.492	9.03
Ru(0.25%)	0.083	0.711	16.9
Ru(0.5%)	0.084	0.703	51.10
Ru(0.75%)	0.079	0.748	109.6
Intercapa RuO ₂	0.122	0.484	1461.13

4.4.2.3. Determinación de la rugosidad superficial.

El factor de rugosidad superficial de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) se realizó mediante medidas de capacitancia de acuerdo a la metodología descrita en la sección 4.2.2.3. El factor de rugosidad del electrodo con intercapa de RuO₂ representa una burda estimación debido a las contribuciones faradaicas que involucran el par redox Ru(IV)/Ru(III). La **tabla 4.30** muestra los valores de capacitancia y el factor de rugosidad de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%). De acuerdo con los valores de capacitancia el factor de rugosidad promedio se incrementa conforme aumenta el contenido superficial de Ru, esto implica que el incremento de Ru en la película de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) induce una superficie más rugosa. Comparativamente, la rugosidad del electrodo con intercapa de RuO₂ es significativamente alta en relación a los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) dopados con Ru. Por lo tanto, el contenido de Ru en película de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) o introducir la intercapa de RuO₂ entre Ti y la película de SnO₂-Sb-Gd(1%) se inducen cambios en el área electroactiva del electrodo.

Tabla 4.30. Medidas de capacitancia a diferentes potenciales y factor de rugosidad promedio para electrodos Ti/SnO₂-Sb-Gd con diferente contenido de Ru e intercapa de RuO₂.

Ánodo	<i>Potencial (V)</i>					<i>f_r</i> , promedio
	<i>0.150</i>	<i>0.35</i>	<i>0.55</i>	<i>0.75</i>	<i>0.95</i>	
	Capacitancia(μF/cm ²)					
Ru(0%)	---	180.23	122.73	82.79	61.46	17.79
Ru(0.25%)	---	135.06	96.29	88.48	77.71	15.81
Ru(0.5%)	---	164.26	219.97	196.52	162.87	29.58
Ru(0.75%)	---	268.12	333.26	275.83	228.17	43.98
Intercapa RuO ₂	2344.40	2122.76	1426.40	---	----	312.66

4.4.2.4. Pruebas de vida acelerada.

Las pruebas de vida acelerada de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) se realizaron en una solución 1 M H₂SO₄ aplicando 40 mA/cm². El gráfico de la evolución del potencial de celda bajo estas condiciones se muestra en la **Figura 4.49**. Se observa en todos los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) que el potencial se incrementa bruscamente desde el momento que se aplica la corriente. En el caso del electrodo con intercapa de RuO₂ el potencial de celda es prácticamente constante hasta 175 horas de polarización, para tiempos más prolongados el potencial se incrementa bruscamente. El procedimiento para calcular el tiempo de vida en condiciones normales de operación fue el mismo empleado en la sección 4.2.2.4.

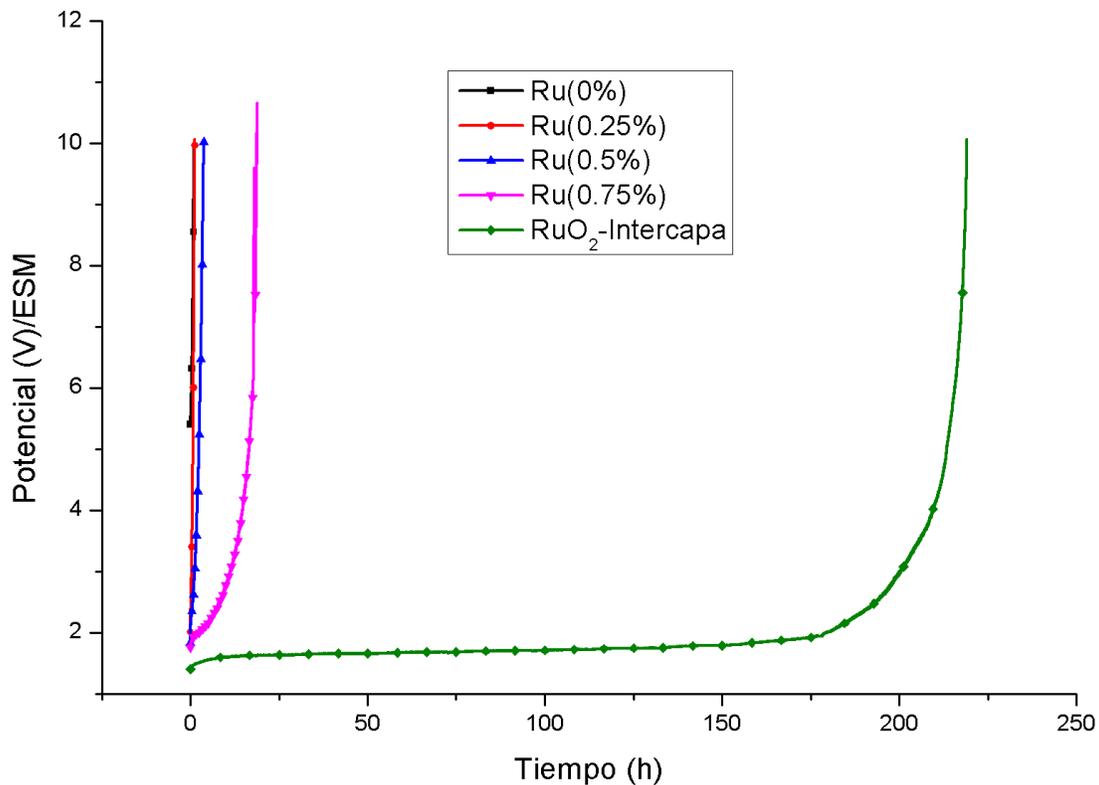


Figura 4.49. Pruebas de vida acelerada (E(V) vs t(h)) realizadas al ánodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y de Ru y el de intercapa RuO₂. H₂SO₄ 1 M y j=40 mA/cm².

La **tabla 4.31** resumen los resultados de tiempo de vida acelerada y el tiempo estimado en condiciones normales de operación. Se observa que conforme incrementa el contenido de Ru en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) aumenta el tiempo de vida acelerada y por ende el tiempo estimado en condiciones normales de operación. El ánodo con intercapa presentó un valor alto de potencial con 219.11 horas de operación a condiciones aceleradas y este valor es mayor comparado con los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%). Este comportamiento, está relacionado con la alta resistencia a la corrosión y baja resistividad que presenta RuO₂ [44]. También, al introducir Ru como dopante induce películas compactas que proveen mayor protección al sustrato de titanio al paso del O²⁻ evitando la formación de TiO₂ como se observa en las micrografías SEM de la **figura 4.40**.

Tabla 4.31. Tiempos de vida de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X) y del electrodo con intercapa de RuO₂ bajo condiciones de vida acelerada y normal de operación.

Ánodo	Vida acelerada (V _A)		Vida (V _N) a condiciones normales de operación	
	h	días	horas	días
Ru(0%)	1.00	0.04	529.05	22.04
Ru(0.25%)	1.26	0.05	666.61	27.77
Ru(0.5%)	3.75	0.15	1983.96	82.66
Ru(0.75%)	18.76	0.78	9925.09	413.54
Intercapa RuO ₂	219.11	9.12	115921.55	115921.55

4.4.3. Evaluación de la actividad electrocatalítica en la oxidación de fenol.

4.4.3.1. Espectroscopia UV-Vis.

La evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) con $0 \leq X \leq 0.75\%$ y del electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) se realizó siguiendo el mismo procedimiento aplicado con las otras series de electrodos, la cual consistió en la electrólisis a corriente constante (3 mA/cm²) de una solución de fenol (100 ppm)/0.25 M de Na₂SO₄ con tiempos crecientes de electrólisis. Los espectros UV-Vis de la solución de fenol sometida a diferentes tiempos electrólisis se muestran en la **figura 4.50**: a) 0.5 h, b) 1.0 h, c) 2 h y d) 3 h. Para propósitos de comparación, el espectro UV-Vis del blanco de la solución de fenol se ha insertado en los espectros obtenidos con diferentes tiempos de electrólisis. La banda de absorción característica de fenol en 270 nm es acompañada por una banda ancha entre 200-220 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ del anillo aromático [99]. Para un tiempo de electrólisis de 0.5 h, todos los electrodos provocan mínima disminución de la banda de absorción en 270 nm, simultáneamente, la banda de absorción se ensancha y ocurre la formación de un hombro en la región comprendida entre 275-300 nm, este efecto es más significativo con el electrodo de intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)). El ensanchamiento de la banda de 270nm puede ser atribuido al traslape de absorbancias como resultado de la formación de subproductos de fenol por la electrólisis. Después de una hora de electrólisis el pico de absorción en 270 nm sigue decreciendo. El mayor decremento del pico se obtiene con el ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) libre de Ru, mientras que el menor decremento del pico se observa con el ánodo con intercapa de RuO₂; con este mismo electrodo se define la banda de absorción entre 275 y 300 nm. Esto indica que el electrodo con intercapa favorece la formación de intermediarios que absorben en esa región de longitud de onda. Los espectros UV-Vis de la solución de fenol después de 2 horas de electrólisis con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) presentan un decremento más significativo de las bandas de adsorción a 270 nm, 275-300 y 200-225 nm, mientras que el espectro UV-Vis que proviene de la electrólisis con el ánodo Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) parece invariable a partir de una hora electrólisis. Es notable que el ánodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) libre de Ru, logra abatir la señal de absorción correspondiente a fenol e intermediarios con dos horas de electrólisis. Finalmente, con 3 horas de electrólisis el electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.25%) logra abatir las bandas de absorción de fenol e intermediarios de forma similar con aquel ánodo libre de Ru, mientras que los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) con Ru al 0.5 y 0.75% no logran abatir completamente las bandas de absorción de fenol. El electrodo con intercapa, Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), resultó el menos eficaz en la electrooxidación de fenol, dado que aun con tres horas de electrólisis las bandas de absorción de fenol e intermediarios prevalecen. Este resultado indica que un electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) es comparable con aquel de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) solo cuando el contenido de Ru es de 0.25%.

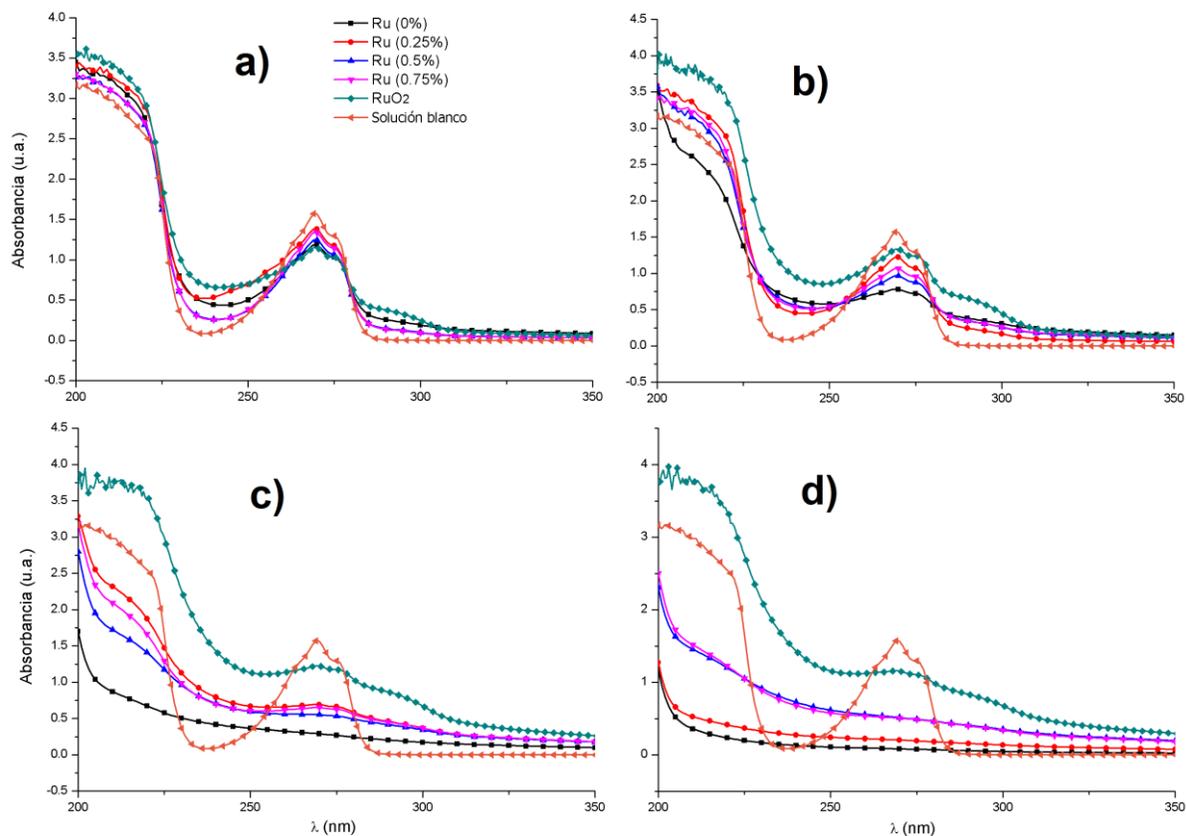


Figura 4.50. Espectros UV-Vis de la electrólisis de fenol (100ppm/0.25 M de Na_2SO_4) con los ánodos $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ y $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$ a densidad de corriente controlada ($3 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Tiempos de electrólisis: a)0.5h, b)1h, c)2h y d)3h.

4.4.3.2. Carbono orgánico Total (TOC).

La **figura 4.51-a** muestra los gráficos de remoción de TOC ($\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}}$) vs tiempo de electrólisis de una solución de fenol (100ppm/0.25 M de Na_2SO_4) con cada uno los electrodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ y del electrodo con intercapa ($\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$). En todos los casos ocurre que el cociente ($\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}}$) decrece con el tiempo de electrólisis. Las curvas $\text{TOC}_{\text{final}}/\text{TOC}_{\text{inicial}}$ vs tiempo de electrólisis que se originan con los ánodos de $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ siguen la misma tendencia, sin embargo, los ánodos de $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$ con 0% y 0.25% de Ru, son los únicos que alcanzan el 95% de la remoción de carbono orgánico total después de 3 horas de electrólisis. Con el mismo tiempo de electrólisis los ánodos que contienen 0.5 y 0.75% de Ru logran remover el 85% de TOC. La menor remoción de TOC (40%) fue con el ánodo de intercapa ($\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$) después de tres horas de electrólisis.

La dependencia lineal de $-\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ vs tiempo de electrólisis es observada en la **figura 4.51-b** para cada uno de los electrodos ($\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$, $\text{Ti}/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$), esto indica que la remoción de TOC se rige por una cinética de primer orden. Los valores calculados de k_{app} y del coeficiente de correlación R^2 para cada uno de los

ánodos utilizados se muestran en la **tabla 4.32**. Los valores de la constante de velocidad de remoción de TOC disminuyen en presencia de Ru. El menor valor de k (0.13h^{-1}) fue para el ánodo $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$. Valores altos de k sugieren una mayor velocidad de reacción durante el proceso de electrooxidación de fenol. Por lo tanto, los ánodos que presentan mayor capacidad en la mineralización de fenol son los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$ con Ru al 0 y 0.25% molar. El pobre desempeño del ánodo $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$ está relacionado con el bajo valor del potencial de inicio de la REO (0.65V).

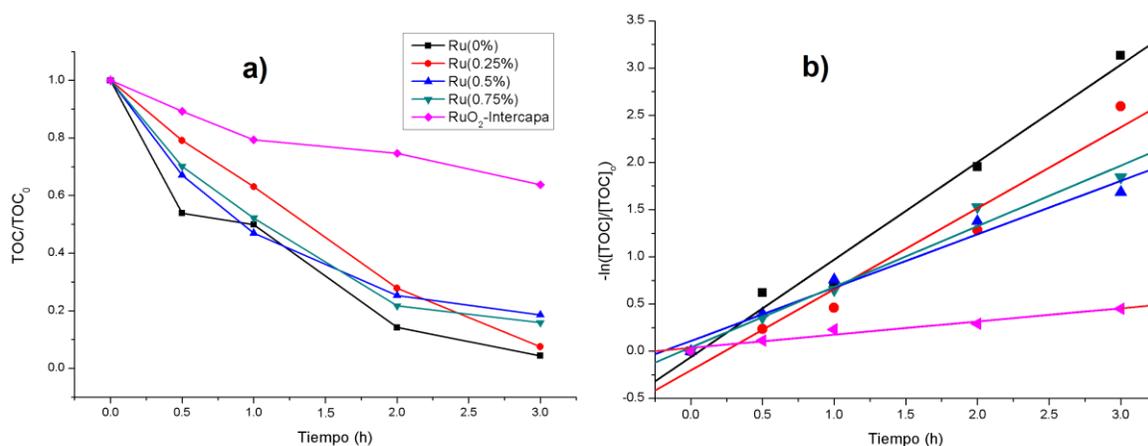


Figura 4.51. a) Remoción del TOC con respecto a TOC_0 en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del TOC. Electrólisis a densidad de corriente controlada (3 mA/cm^2) de una solución de 100 ppm de fenol/ $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ con los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ y $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$.

Tabla 4.32. Constante de velocidad de la remoción de TOC por electrólisis de una solución de fenol con los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ y $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(1\%)$. $j = (3\text{ mA/cm}^2)$.

Ánodo	$K_{\text{app}}(\text{h}^{-1})$	R^2
Ru(0%)	1.03	0.990
Ru(0.25%)	0.85	0.979
Ru(0.5%)	0.56	0.986
Ru(0.75%)	0.64	0.987
Intercapa RuO_2	0.13	0.978

4.4.3.3. Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC).

La **Figura 4.52-(a-e)** muestra los cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm de fenol/ $0.25\text{ M Na}_2\text{SO}_4$) antes y después de ser sometidas a electrólisis durante 0.5, 1, 2 y 3 horas con los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$ y $\text{Ti/RuO}_2/\text{SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)$. Se observa la evolución de los cromatogramas con el tiempo de electrólisis con cada uno de los ánodos sintetizados. El cromatograma del blanco muestra un pico intenso característico de fenol con $T_R=229\text{ s}$ y un pico adicional (B) de baja intensidad en $T_R=156\text{ s}$ que corresponde a Na_2SO_4 (electrolito soporte). La evolución de los cromatogramas con el tiempo de electrólisis (**Fig. 4.52 a-e**) sigue el mismo patrón de comportamiento con los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd}(1\%)\text{-Ru}(X\%)$: el pico de fenol disminuye conforme

incrementa el tiempo de electrólisis y surgen simultáneamente los subproductos formados por la electrólisis de fenol, etiquetados como los picos A y B (inserto en la **Fig. 4.52-b**), con tiempos de retención de $T_R=157$ s (que se superpone al pico de Na_2SO_4) y $T_R=187$ s, de los subproductos A y B, respectivamente. Es importante señalar que en los cromatogramas de la **Fig. 4.52.a-d** no aparece el pico $T_R=202$ s etiquetado como C, el cual fue observado en los sistemas donde el contenido de Gd y la temperatura de calcinación fueron las variables de estudio (secciones: 4.2 y 4.3). Los cromatogramas de las soluciones electrolizadas con los ánodos $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1%)-Ru(X\%)}$ (**Figura 4.52.a-d**) muestran que el pico de fenol es abatido prácticamente después de dos horas de electrólisis y en presencia de pequeñas cantidades de subproductos de la electrooxidación de fenol. Una inspección de la serie de cromatogramas de la figura **4.52.a-d**, confirma que los ánodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$ con 0 y 0.25% son más eficaces en el proceso de electrooxidación de fenol. Los subproductos de la electrólisis de fenol podrían estar asociados con la formación benzoquinona, hidroquinona y catecol [101]. La evolución de los cromatogramas de la **figura 4.52-e**, de la electrólisis de la solución de fenol con el electrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1\%)}$ describe un comportamiento diferente de aquellos obtenidos con los electrodos de $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb-Gd(1%)-Ru(X\%)}$; primero porque con tres horas de electrólisis el pico de fenol no es abatido, esto implica que prevalece el fenol en la solución y por otra parte los picos correspondientes a los subproductos de la electrooxidación se incrementan con el tiempo de electrólisis. Por tanto, el electrodo con intercapa favorece la formación de subproductos conforme incrementa el tiempo de electrólisis, sin transformar completamente el fenol.

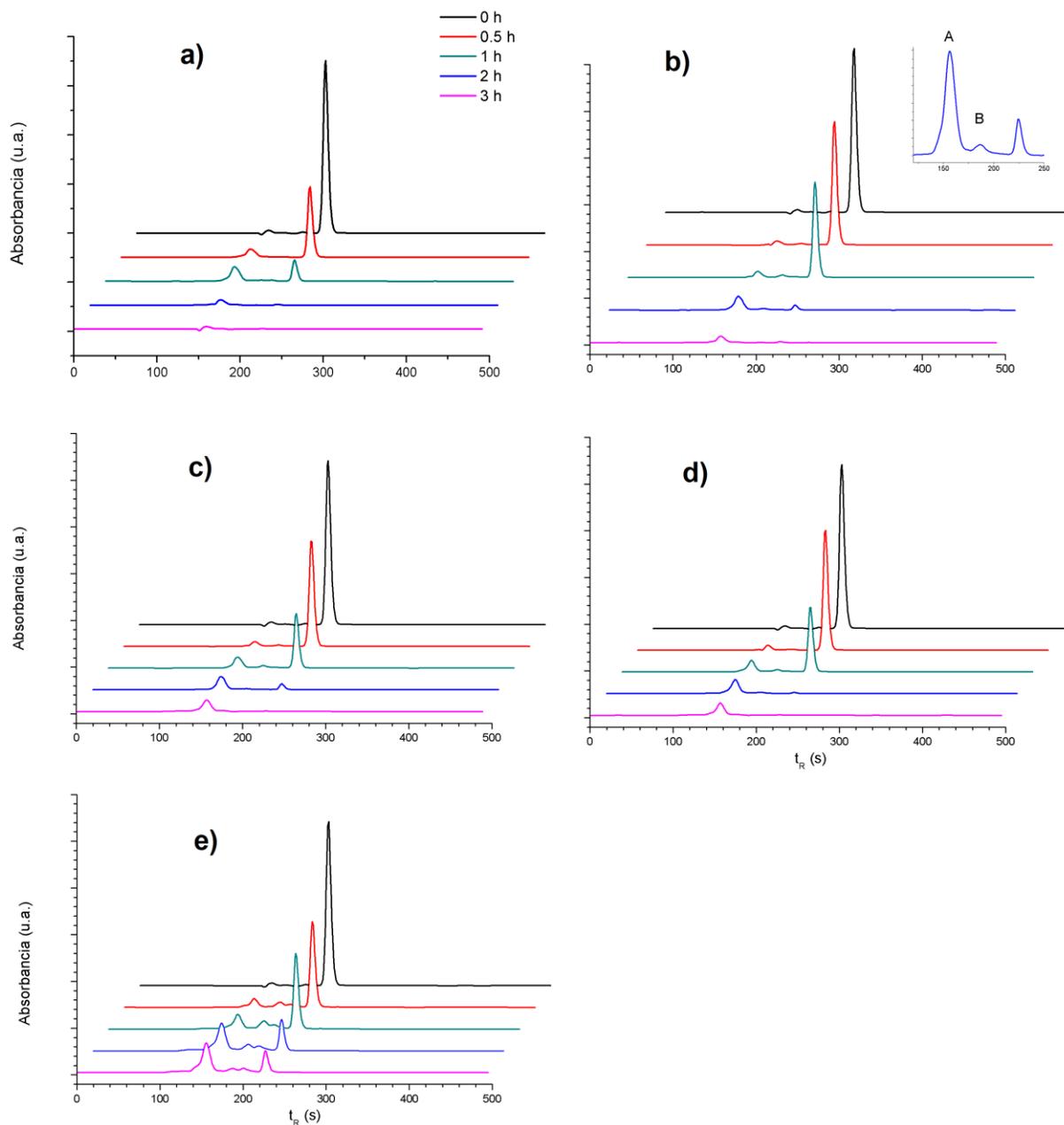


Figura 4.52. Cromatogramas de la solución de fenol (100 ppm/0.25 M Na₂SO₄) sometidas a electrólisis a corriente constante (3 mA/cm²) con los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) siendo X%: a) 0%, b) 0.25%, c) 0.5%, d) 0.75% y e) electrodo con intercapa: Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

De acuerdo al mecanismo propuesto por Xiao-Yan Li y col. [102] para las posibles trayectorias de la degradación electroquímica de fenol que se ilustra en la **Figura 4.22** de la sección 4.2.3.3, puede sugerirse que los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y el ánodo Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) siguen la ruta I, en la cual la etapa dominante es la ruptura del anillo aromático dando lugar al abatimiento de fenol conforme avanza el tiempo de electrólisis. Sin embargo, el proceso de electrooxidación de fenol con los ánodos de

Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y con el ánodo Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), presenta diferencias significativas, ya que en el primer caso es posible transformar totalmente el fenol con mínimas cantidades de subproducto que decrecen con el tiempo de electrólisis, contrariamente, el proceso de electrooxidación de fenol con el ánodo de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), es más complejo, dado que la oxidación de fenol es parcial con incremento de subproductos a medida que incrementa el tiempo de electrólisis.

Las concentraciones de fenol en función del tiempo de electrólisis se realizaron a partir de los cromatogramas (Fig. 4.52) siguiendo el mismo procedimiento que se describe en la sección 4.2.3.3. La variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis para cada uno de los ánodos se muestra en la figura 4.53-a. En todos los casos la concentración de fenol disminuye con el tiempo de electrólisis, sin embargo, solo los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) agotan la concentración de fenol al cabo de tres horas de electrólisis, pero no ocurre así con el ánodo de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%), ya que tres horas de electrólisis no fueron suficientes para agotar el fenol.

Los datos de remoción de fenol con los diferentes electrodos (Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) se ajustaron a una cinética de primer orden $-\ln C/C_0 = k_{app}t$ (Fig. 4.53-b). La Tabla 4.33 muestra los valores de la constante de velocidad (k) y el coeficiente de correlación (R²) de la electrooxidación de fenol asociada con cada uno de los electrodos. Para los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) la constante de velocidad es del mismo orden de magnitud, en tanto que para el ánodo de Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) la constante de se reduce por abajo de la mitad de la constante de velocidad obtenida con los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%). Por consiguiente, el ánodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) fue el menos eficiente para la degradación de fenol. Por otro lado, la mayor actividad electrocatalítica de los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) podría estar relacionada a una mayor producción de los radicales •OH en la superficie del ánodo.

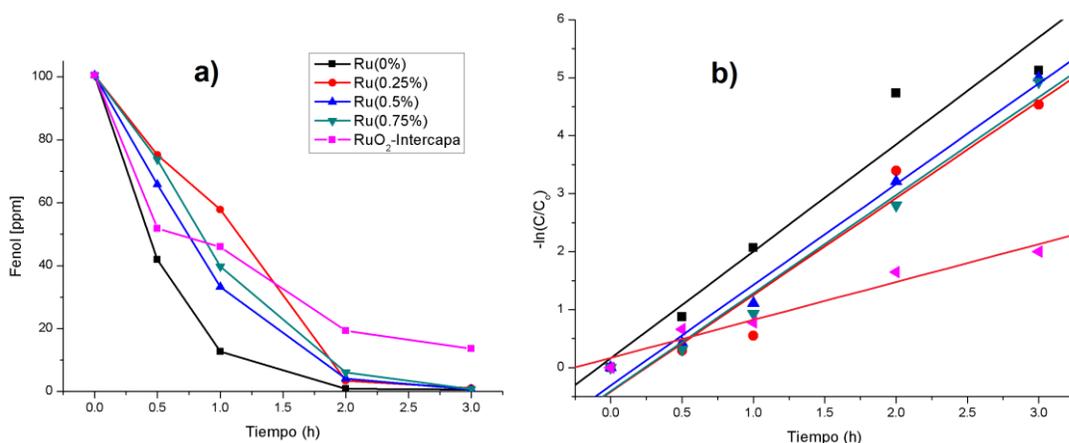


Figura 4.53. Degradación de fenol con los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%): a) Variación de la concentración de fenol en función del tiempo de electrólisis y b) cinética de remoción del fenol. Concentración de fenol 100 ppm/0.25 M Na₂SO₄. $j = 3 \text{ mA/cm}^2$.

Tabla 4.33. Parámetros cinéticos de la remoción de fenol por electrólisis con los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%).

Ánodo	$K_{app}(h^{-1})$	R^2
Ru(0%)	1.84	0.971
Ru(0.25%)	1.67	0.973
Ru(0.5%)	1.73	0.993
Ru(0.75%)	1.69	0.987
Intercapa RuO ₂	0.65	0.979

4.4.3.4. Conclusión.

La morfología superficial de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) tiende a ser rugosa y compacta conforme incrementa el contenido de Ru y es aún más compacta la superficie del electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)). El volumen de la celda unitaria de SnO₂ aumenta conforme aumenta el contenido de Ru. En el caso del electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) el volumen de celda es mayor que el del electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%). La segregación de Sb disminuye conforme aumenta el contenido de Ru. Sb⁵⁺ y Sb³⁺ fueron identificados en los materiales de electrodos. La concentración superficial de Sb⁵⁺ disminuye al incrementar el contenido de Ru, en contraste, la concentración de Sb³⁺ se incrementa. La variación de la concentración superficial de Sb⁵⁺ y Sb³⁺ inducida por Ru juega un papel importante en las propiedades electrocatalíticas de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%). El contenido de Ru en el intervalo de $0 \leq X \leq 0.75\%$ no modifica el potencial de evolución de oxígeno respecto del electrodo de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%), sin embargo, el electrodo con intercapa de RuO₂ reduce significativamente el potencial de evolución de oxígeno. El comportamiento electroquímico de los electrodos con intercapa de RuO₂ muestra que la intercapa es capaz de interactuar con el medio electrolítico. La rugosidad superficial de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) se incrementa al aumentar la concentración de Ru. La reacción de evolución de oxígeno se favorece en el electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)). En el caso de los electrodos dopados con Ru (Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%)) la presencia de Ru disminuye la pendiente de Tafel, incrementa el valor del coeficiente de transferencia e incrementa la corriente de intercambio. El tiempo de vida acelerada de los electrodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) se incrementa con el contenido de Ru, sin embargo, el electrodo con intercapa (Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%)) alcanza un tiempo de vida considerablemente prolongado en relación a los electrodos dopados con Ru. Los ánodos de Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) resultaron eficaces para la degradación de fenol, sin embargo, el ánodo con 0% y con 0.25% de Ru son comparables y mejores dado que requieren de menor tiempo para la degradación de fenol con bajos contenidos de subproductos. En contraste el ánodo con intercapa no degrada completamente al fenol y produce mayor cantidad de subproductos de la electrooxidación.

5. Conclusiones generales.

Uno de los parámetros a ser optimizado para tener un buen desempeño en el proceso de oxidación electroquímica de compuestos orgánicos es el material de electrodo. El material de electrodo ideal sería aquel que presente una alta actividad hacia la electrooxidación de compuestos orgánicos, sea estable durante un largo tiempo de uso y sean económicos en su fabricación. Los ánodos Ti/SnO₂-Sb son baratos y presentan buena actividad catalítica hacia la electrooxidación de compuestos orgánicos, sin embargo no presentan estabilidad durante un tiempo prolongado de uso, lo que ha limitado su aplicación a nivel industrial. En este sentido, esta investigación fue enfocada a mejorar la estabilidad de los ánodos Ti/SnO₂-Sb cuidando que la actividad catalítica hacia la oxidación de fenol no fuera afectada significativamente. Para lograr este objetivo, fue incorporado el dopante Gd en Ti/SnO₂-Sb(5%), así como la introducción de Ru y una intercapa de RuO₂ en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) y finalmente como afectaba la temperatura de calcinación en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%).

El estudio de las soluciones precursoras fueron utilizadas para formar las películas en el sustrato de Ti, las cuales están hechas a base de ácido cítrico, etilenglicol y con el (los) metal (es) Sn, Sb, Gd, Ru, Sn-Sb, Sn-Sb-Gd y Sn-Sb-Gd-Ru. El análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) mostró que hay un desplazamiento en la temperatura de los procesos donde ocurre la esterificación, la evaporación de etilenglicol, la descomposición de materia orgánica y el proceso de formación de fase del óxido metálico. Los desplazamientos en la temperatura de estos procesos fueron asociados a que tan fuerte está ligado el átomo metálico al ácido cítrico. En el intervalo de 400-410°C más del 70% de la materia orgánica había sido eliminada para la mayoría de los casos excepto para solución precursora que contenía Ru ya que en este mismo intervalo de temperatura ya había alcanzado la masa constante.

Los ánodos Ti/SnO₂-Sb(5%)-Gd(X%) muestran un efecto en cada una de las pruebas de caracterización causado por el dopante Gd. Al incrementar el contenido de Gd ocurre los siguientes comportamientos: a) la superficie se vuelve agrietada, b) disminuye la cristalinidad de la estructura tipo casiterita de SnO₂, c) aumenta la segregación de Sb y el contenido de Sb³⁺ y este comportamiento sugiere una disminución del contenido de oxígeno en la red de SnO₂, d) disminuye la densidad de corriente anódica que fue asociada a una disminución del área electroactiva de la superficie, e) disminuye el tiempo de vida del ánodo a condiciones aceleradas y f) disminuye la densidad de corriente de intercambio g) disminuye la eficacia la remoción de TOC, de fenol e intermediarios.

Los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd-Ru a 500, 600 y 700°C muestran un efecto inducido por la temperatura de calcinación en cada una las pruebas de caracterización. Al aumentar la temperatura de calcinación ocurre los siguientes comportamientos: a) la superficie tiende a formar grietas, b) disminuye la cristalinidad de la estructura tipo casiterita de SnO₂, c) ocurre segregación del ánodo a 700°C mientras que a 500° a 600°C presentan comportamientos similares, d) para el ánodos a 500°C el potencial de inicio de la reacción

de evolución de oxígeno fue menor comparado al de 600 y 700°C que presentan comportamientos similares, e) disminuye la densidad de corriente anódica asociada a un decremento del área electroactiva de la superficie y f) ocurre un incremento de la densidad de corriente de intercambio para el ánodo a 600°C, mientras que a 500 y 700°C presentan comportamientos similares g) disminuye el tiempo de vida a condiciones aceleradas y h) el ánodo más eficaz para la remoción de TOC y de fenol e intermediarios fue para el calcinado a 600°C y un pobre desempeño en la remoción de fenol y TOC fue encontrado para el ánodo a 500°C.

Finalmente, el estudio de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(X%) y Ti/RuO₂/SnO₂-Sb-Gd(1%) muestra un efecto inducido por Ru y RuO₂, respectivamente, para cada una de las pruebas de caracterización. Al incrementar el contenido de Ru e introducir RuO₂ en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) ocurren los siguientes comportamientos: a) la superficie tiende a ser compacta rugosa y es aún más compacta para el ánodo con RuO₂, b) aumenta la cristalinidad de la estructura tipo casiterita de SnO₂ y un aumento del volumen de celda unitaria de SnO₂ mientras que para el de intercapa RuO₂ presenta un mayor volumen de celda comparado a Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0%), c) disminuye la segregación de Sb, d) aumenta de la densidad de corriente anódica que está relacionado a un incremento del área electroactiva de la superficie, mientras que para el de intercapa RuO₂ presenta buena actividad hacia la reacción de evolución de oxígeno y esta intercapa interactúa con el medio electrolítico con la reacción Ru(III)/Ru(IV), e) disminuye las pendientes de Tafel mientras que para el caso del de intercapa RuO₂ no hubo cambios significativos comparado a Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%), f) incrementa el tiempo de vida a condiciones aceleradas mientras que el ánodo con intercapa RuO₂ presentó un tiempo prolongado de uso y g) los ánodos dopados con Ru presentan buena remoción TOC y de fenol e intermediarios, y los ánodos con Ru al 0 y 0.25% tuvieron comportamientos similares, mientras que el ánodo con intercapa RuO₂ obtuvo un pobre desempeño en la remoción de remoción de TOC, fenol e intermediarios. Estos resultados son importantes debido a que se logró aumentar la estabilidad de los ánodos Ti/SnO₂-Sb-Gd dopados con Ru al 0.25, 0.5, y 0.75% sin afectar significativamente su actividad en la electrooxidación de fenol. En especial el ánodo dopado con Ru al 0.75% fue aumentado su tiempo de vida a condiciones aceleradas en ~18 veces comparado al ánodo de control (Ru al 0%) a la vez que sus propiedades electrocatalíticas no eran afectadas significativamente, lo cual lo hace un buen candidato como material de electrodo para ser usado en la electrooxidación de compuestos orgánicos.

6. Perspectivas.

Este trabajo de investigación parte de la síntesis y caracterización de las soluciones precursoras que contienen los elementos metálicos que servirán para formar las películas sobre el sustrato de Ti. El ánodo Ti/SnO₂-Sb fue optimizándose en su estabilidad y actividad catalítica hacia la electrooxidación de fenol con la introducción de Gd, luego variando la temperatura de calcinación en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.5%), posteriormente

introduciendo Ru en Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%) y finalmente la introducción de la intercapa de RuO₂ Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%). En primer lugar, las condiciones de preparación de la solución precursora juega un papel importante en la formación de películas; estas pueden ser delgadas o densas dependiendo de la viscosidad con que se prepara la solución precursora. Un estudio de la variación de la viscosidad de la solución precursora permitiría obtener las condiciones de preparación de películas delgadas y compactas y estos parámetros afectan significativamente el tiempo de vida del electrodo a condiciones aceleradas. Este trabajo también requiere ahondar en las propiedades de conductividad, resistencia eléctrica y la banda prohibida y como un cambio de estos parámetros modifican las propiedades electrocatalíticas y de estabilidad de los electrodos. Finalmente es importante comparar el electrodo Ti/SnO₂-Sb-Gd(1%)-Ru(0.75%), con otros materiales de electrodo con altos sobrepotenciales hacia la reacción de evolución de oxígeno (como por ejemplo el electrodo de diamante dopado con boro) para medir los tiempos de vida acelerada y de actividad electrocatalítica y el costo-beneficio de cada uno de ellos.

7. Bibliografía.

1. Nicholas P. Cheremisinoff, Handbook of Hazardous Chemical Properties, Butterworth-Heinemann, (2000).
2. Carlos A. Martínez-Huitle, Enric Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, Applied Catalysis B: Environmental 87, (2009), 105–145.
3. Stanley E. Manahan, Introducción a la química ambiental, Reverté, (2007).
4. Carlos Alberto Martínez Huitle. Direct and indirect electrochemical oxidation of organic pollutants. Tesis de Doctorado. University of Ferrara. 2004.
5. Marcio Pimentel. Phenol and cresols treatment in aqueous solution by electron-Fenton process: Application to the mineralization of aeronautic wastewater industry. Tesis de doctorado. Université Paris-Est Marne-la-Vallée. 2008.
6. Marco Panizza, Giacomo Cerisola, Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants, Chem. Rev., 109 (12), (2009), 6541–6569.
7. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85 ed., CRC Press, (2004).
8. Marco Panizza, "Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants" en Electrochemistry for the Environment, C. Comninellis and G. Chen eds., (2010), 25-54.
9. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, Fundamentals and Application in Pollution Abatement, Academic Press, San Diego, CA, (1997).
10. Guohua Chen, Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, 38, (2004), 11–41.
11. A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, y M. Mascia, (2000) Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. Electrochim. Acta 46, (2000), 389–394.

12. Ch. Comninellis, C. Pulgarin, Anodic oxidation of phenol for waste water treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 21, (1991), 703
13. James D. Rodgers, Wojciech Jedral, and Nigel J. Bunce, Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols, *J. Environmental Science and Technology*, Vol. 33, 1453, 1999.
14. F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. De Battisti, Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 146, 2175, 1999.
15. K.-W. Kim, M. Kuppuswamy, R.F. Savinell, Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, 543, 2000.
16. R.H. De Lima Leite, P. Cognet, A.-M. Wilhelm, H. Delmas, Anodic oxidation of 2,4-dihydroxybenzoic acid for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 33, 693, 2003.
17. C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, R. Parsons, Structural effects in electrocatalysis: A comparative study of the oxidation of CO, HCOOH and CH₃OH on single crystal Pt electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 150, 71, 1983.
18. Marco Panizza, Giacomo Cerisola, Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 75, 95, 2007.
19. Enric Brillas, Miguel Ángel Baños, José Antonio Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton, *Electrochimica Acta*, Vol. 48, 1697, 2003.
20. Xiaoyue Duana, Fang Mab, Zhongxin Yuanb, Limin Changc, Xintong Jinc, Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44 (2013) 95–102.
21. A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anodes in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 29, Issue 2, 147-151, 1999.
22. M.A. Quiroz, S. Reyna, C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, A. De Battisti, Electrocatalytic oxidation of p-nitrophenol from aqueous solutions at Pb/PbO₂ anodes, *Electrochimica Acta*, 59, Issues 3–4, 2005, 259–266.
23. F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi and A. De Battisti, Electrochemical Incineration of Glucose as a Model Organic Substrate. I. Role of the Electrode Material, *J. Electrochem. Soc.*, 146, issue 6, 2175 -2179, 1999.
24. Ch. comninellis, A. nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *Journal of applied electrochemistry*, 25 (1995) 23-28.
25. Xiao-yan Lia, Yu-hong Cui, Yu-jie Feng, Zhao-ming Xie, Ji-Dong Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Research* 39 (2005) 1972–1981.
26. S. Yanagiya, N. V. Nong, J. Xu, M. Sonne, N. Pryds, Thermoelectric Properties of SnO₂ Ceramics Doped with Sb and Zn, *Solid State Ionics*, 40, Issue 5, 674-677, 2011.

27. F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J.L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes, 28, 6, pp 607-612, 1998.
28. B. Correa-Lozano, Ch. Comninellis, A. De Battisti, Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes, 27, 8, 970-974, 1997.
29. T. Panakoulias, P. Kalatzis, D. Kalderis, A. Katsaounis, Electrochemical degradation of Reactive Red 120 using DSA and BDD anodes, J Appl Electrochem (2010) 40:1759–1765.
30. Anna Maria Polcaro, Annalisa Vacca, Michele Mascia, Simonetta Palmas, Francesca Ferrara and Jesus Rodriguez Ruiz, Selective oxidation of phenolic compounds at BDD and DSA anodes, J. Environ. Eng. Manage., 18(3), 213-220 (2008).
31. Christos Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, Electrochimica Acta. 39, No. 11/12, 1857-1862, 1994.
32. Francisco Nuñez alcántara, Electroincineración del p y o-cresol sobre electrodos de diamante dopado con boro (BDD) en una celda electroquímica fm01-lc. Tesis de maestría, UAM-I. 2006.
33. Deliang He, Sun-il Mho, Electrocatalytic reactions of phenolic compounds at ferric ion co-doped SnO₂:Sb⁵⁺ electrodes, Journal of Electroanalytical Chemistry, 568 (2004) 19–27.
34. Matthias Batzill, Ulrike Diebold, The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science 79 (2005) 47–154.
35. Yu-Hong Cui, Yu-Jie Feng, Zheng-Qian Liu, Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb–SnO₂ electrodes, Electrochimica Acta 54 (2009) 4903–4909.
36. Liang Guo, Xinyong Li, and Guohua Chen, “Techniques of Electrode Fabrication” en Electrochemistry for the Environment, C. Comninellis and G. Chen eds. 55-98, 2010.
37. Hao Xu, Wei Yan, Cheng Li Tang, A novel method to prepare metal oxide electrode: Spin-coating with thermal decomposition, Chinese Chemical Letters 22 (2011) 354–357
38. Peidong Yao, Xueming Chen, Hao Wu, Dahui Wang, Active Ti/SnO₂ anodes for pollutants oxidation prepared using chemical vapor deposition, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 3850–3855.
39. Thanh Binh Nguyen, Thi Thanh Binh Le and Ngoc Long Nguyen, The preparation of SnO₂ and SnO₂:Sb nanopowders by a hydrothermal method, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 1 (2010) 025002 (4pp).
40. Yujie Feng, Junfeng Liu, and Haiyang Ding, “Preparation, Analysis and Behaviors of Ti-Based SnO₂ Electrode and the Function of Rare-Earth Doping in Aqueous Wastes Treatment” en Electrochemistry for the Environment, C. Comninellis and G. Chen eds. 325-352, 2010.
41. P.G.L. Baker, R.D. Sanderson, A.M. Crouch, Sol–gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films, Thin Solid Films 515 (2007) 6691–6697.

42. Yujie Feng, Junfeng Liu, and Haiyang Ding, "Preparation, Analysis and Behaviors of Ti-Based SnO₂ Electrode and the Function of Rare-Earth Doping in Aqueous Wastes Treatment" en *Electrochemistry for the Environment*, C. Comninellis and G. Chen eds. 325-352, 2010.
43. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, ed. Hiromitsu Kozuka, Japan, 2010.
44. Berenguer, C. Quijada, E. Morallón, Electrochemical characterization of SnO₂ electrodes doped with Ru and Pt, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 5230–5238.
45. Ai Sheng Huang, Guo Hua Zhao, Hong Xu Li, High quality Sb-doped SnO₂ electrode, with high oxygen evolution potential prepared by in situ hydrothermal synthesis method, *Chinese Chemical Letters* 18 (2007) 997–1000.
46. Kelly L. Meaney, Sasha Omanovic, Sn_{0.86}–Sb_{0.03}–Mn_{0.10}–Pt_{0.01}-oxide/Ti anode for the electro-oxidation of aqueous organic wastes, *Materials Chemistry and Physics*, 105 (2007) 143–147.
47. Jiangtao Kong, Shaoyuan Shi, Lingcai Kong, Xiuping Zhu, Jinren Ni, Preparation and characterization of PbO₂ electrodes doped with different rare earth oxides *Electrochimica Acta* 53 (2007) 2048–2054,
48. Y.J. Feng, X.Y. Li, Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution, *Water Research* 37 (2003), 2399–2407.
49. Guohua Chen, Xueming Chen, and Po Lock Yue, Electrochemical Behavior of Novel Ti/IrOx-Sb₂O₅-SnO₂ Anodes, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 4364-4369.
50. F. Montilla, E. Morallón, and J. L. Vázquez, Evaluation of the Electrocatalytic Activity of Antimony-Doped Tin Dioxide Anodes toward the Oxidation of Phenol in Aqueous Solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 152, 10, B421-B427, 2005.
51. Yun-Hai Wang, Shaoan Chenga, Kwong-Yu Chan and Xiao Yan Li, Electrolytic Generation of Ozone on Antimony- and Nickel-Doped Tin Oxide Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152, issue 11, D197-D200.
52. Yujie Feng, Yu-Hong Cui, Junfeng Liu, Bruce E. Logan, Factors affecting the electrocatalytic characteristics of Eu doped SnO₂/Sb electrode, *Journal of Hazardous Materials* 178 (2010) 29–34.
53. Yujie Feng, Yuhong Cui, Bruce Logan, Zhengqian Liu, Performance of Gd-doped Tibased Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol, *Chemosphere* 70(2008) 1629-1636.
54. Yu-Hong Cui, Yu-Jie Feng, Zheng-Qian Liu, Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb–SnO₂ electrodes, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4903–4909.
55. Carmem L.P.S. Zanta, Pierre-Alan Michaud, Christos Comninellis, Adalgisa R. de Andrade and Julien. F.C. Boodts, Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂–Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry* 33: 1211–1215, 2003.
56. BoWang, Wuping Kong, Hongzhu Ma, Electrochemical treatment of paper mill wastewater using three-dimensional electrodes with Ti/Co/SnO₂-Sb₂O₅ anode, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 295–301.
57. Pechini MP, US Patent No.3.330.697 July 1, 1967.

58. Adriane V. Rosario · Ernesto C. Pereira, The effect of composition variables on precursor degradation and their consequence on Nb₂O₅ film properties prepared by the Pechini Method, *J Sol-Gel Sci Techn* (2006) 38:233–240.
59. Francisco López Morales, Teresa Zayas, Oscar E. Contreras and Leonardo Salgado, Effect of Sn precursor on the synthesis of SnO₂ and Sb SnO₂ particles via polymeric precursor method. *Front. Mater. Sci.* 2013, 7(4): 387–395.
60. Italo Odone Mazali, Wanda Cecilia Las and Mario Cilense, Synthesis and Characterization of Antimony Tartrate for Ceramic Precursors, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol 7, No. 6, 1999.
61. Chih-Chia Huang, Tzu-Yu Liu, Chia-Hao Su, Yi-Wei Lo, Jyh-Horng Chen and Chen Sheng Yeh, Superparamagnetic Hollow and Paramagnetic Porous Gd₂O₃ Particles, *Chem. Mater.*, 2008, 20 (12), pp 3840–3848.
62. Ailton J. Terezo, Ernesto C. Pereira, Preparation and characterisation of Ti/RuO₂ anodes obtained by sol–gel and conventional routes, *Materials Letters* 53 (2002) 339–345.
63. Renata Ayres Rocha, preparación, caracterización y aplicación de ánodos de composición nominal Ti/RuTi(1-y-x) Sn_xO₂ en la degradación electroquímica de clorofenol, Tesis de Maestría, Sao Paulo Brasil, 2006.
64. Minoru Imaoka, Hiroshi Haseoawa and Shotoku Shido, Properties and Structure of Glasses of B₂O₃-Sb₂O₃ System, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 77, 8 (1969), 263-271.
65. John A. Dean Edit., Lange's Handbook of Chemistry. 13th Edition, Mac Graw-Hill, New York. 1985.
66. C. Terrier, J.P. Chatelon and J.A. Roger, Analysis of Antimony Doping in Tin Oxide Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 10, 75–81 (1997).
67. E.C.P.E. Rodrigues, P. Olivi, Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1105–1112.
68. N. A. Asryan, A. S. Alikhanyan, and G. D. Nipan, p–T–x Phase Diagram of the Sb–O System, *Inorganic Materials*, Vol. 40, No. 6, 2004, 626–631.
69. Xin Yonglei, Xu Likun, Wang Juntao, Li Xiangbo, Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Electrocatalytic Properties of Ti/IrO₂-Ta₂O₅ Anodes by Pechini Method, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(11): 1903–1907.
70. Iranildes Daniel Santos, Sinara Borborema Gabriela, Júlio Carlos Afonso, Achilles Junqueira Bourdot Dutra, Preparation and Characterization of Ti/SnO₂–Sb Electrode by Pechini's Method for Phenol Oxidation, *Materials Research*. 2011; 14(3): 408-416.
71. A. V. Belyakov and N. A. Kulikov, Production of nanopowders of yttrium-aluminum garnet by the pechini method, *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 52, No. 1, May, 2011.
72. S. A. Semiletov, R. M. Imamov, N. A. Ragimli and L. I. Man, Crystal structure of thin films of some rare earth oxides (Sm, Eu, Gd, Er, Yb), *Thin Solid Films*, 32 (1976) 325–328.

73. R. Adhikari, A.K. Das, D. Karmakar, J. Ghatak, Gd-doped SnO₂ nanoparticles: Structure and magnetism, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322 (2010) 3631–3637.
74. Sung-Sik Chang, M.S. Jo, Luminescence properties of Eu-doped SnO₂ Sung-Sik, *Ceramics International* 33 (2007) 511–514.
75. M. Meyer, G. Onida, A. Ponchel, L. Reining, Electronic structure of stannous oxide, *Computational Materials Science* 10 (1998) 319–324.
76. Risto Koivula, The effect of dopant's valence (+III and +V) on the anion/cation uptake properties of antimony-doped tin dioxide, *Cent. Eur. J. Chem.* 8(6) 2010, 1179–1184.
77. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Eden Prairie (Minn.) Physical electronics, 1995.
78. A.Kh. Inoyatov, L.L. Perevoshchikov, V.M. Gorozhankin, A. Kovalík, V.I. Radchenko, D.V. Filosofov, Searching for influence of the “atomic structure effect” on the KLL and LMM Auger transition energies of Zn (Z=30) and Gd (Z=64), *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 184 (2011) 457–462.
79. T. Vdovenkova, KLL and LMM Auger peak intensity ratio dependence on bond ionicity, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 70 (1995) 193–196.
80. *Handbook of X ray Photoelectron Spectroscopy*, John F. Moulder, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
81. John C. Vickerman, Ian S. Gilmore, *Surface Analysis, The principal Techniques*, Wiley, 2 ed. 2009.
82. Viviany Geraldo, Luis V.A. Scalvia, P.N. Lisboa-Filho, C. Morilla-Santos, Drude's model calculation rule on electrical transport in Sb-doped SnO₂ thin films, deposited via sol–gel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 1410 – 1415.
83. D. R. Leite, I. O. Mazali, E. C. Aguiar, W. C. Las, M. Cilense, The effect of Sb and Nb on the electrical conductivity of tin dioxide based ceramics, *J Mater Sci* (2006) 41:6256–6259.
84. Wang Jianhua , Peng Guanghuai, Guo Yuzhong, Yang Xikun, XPS Investigation of Segregation of Sb in SnO₂ Powders, *Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed.* Feb. 2008, 95–99.
85. D. Szczuko, J. Werner, G. Behr, S. Oswald and K.Wetzig, Surface-related investigations to characterize different preparation techniques of Sb -doped SnO₂ powders, *Surf. Interface Anal.* 2001; 31: 484–491.
86. V.A. Alves, L.A. da Silva, J.F.C. Boodts, S. Trasatti, Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions, *Electrochim. Acta.* 39 (1994), 1585.
87. S. Ghosh, Gobinda Gopal Khan, and K. Mandal, Defect-Driven Magnetism in Luminescent n/p-Type Pristine and Gd-Substituted SnO₂ Nanocrystalline Thin Films, *Appl. Mater. Interfaces*, 2012, 4 (4), 2048–2056.
88. F. Montilla, E. Morallon, A. De Battisti, and J. L. Vázquez, Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 5036–5043.

89. F. Vicent, E. Morallon, C. Quijada, J.L. Vazquez, A. Aldaz, Characterization and stability of doped SnO₂ anodes, *J. of Applied electrochem.*, 28, (1998), 607-612.
90. Agnieszka Kapałka, György Fóti, Christos Comninellis, Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 607–610.
91. A.J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
92. S. Trasatti and O. A. Petrii. Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 63, No. 5, pp. 71 1-734, 1991.
93. Adrian W. Bott, *Electrochemistry of Semiconductors, Current Separations* 17:3 (1998).
94. J.M. Hu, H.M. Meng, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Degradation mechanism of long service life Ti/IrO₂-Ta₂O₅ oxide anodes in sulphuric acid, *Corrosion Science* 44 (2002) 1655–1668.
95. Hai-Bo Xu, Yong-Hong Lu, Chun-Hu Li, Jie-Zhen Hu, A novel IrO₂ electrode with iridium-titanium oxide interlayers from a mixture of TiN nanoparticle and H₂IrCl₆ solution, *J. Appl Electrochem* (2010) 40:719–727.
96. F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, Ch. Comninellis, G. Manoli, O. Leclerc, Preparation of oxygen evolving electrodes with long service life under extreme conditions, *J. Appl Electrochem* (1998), 245-250.
97. Xueming Chen, Guohua Chen and Po Lock Yue, Stable Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ Anode for O₂ Evolution with Low Ir Content, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4623-4628.
98. Xueming Chen, Guohua Chen, Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4155–4159.
99. Ernő Pretsch, Philippe Bühlmann, Martin Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th, Springer, 2009.
100. Haiqing Xu, Ai-Ping Li, Qi Qi, Wei Jiang and Yue-Ming Sun, Electrochemical degradation of phenol on the La and Ru doped Ti/SnO₂-Sb electrodes, *Korean J. Chem. Eng.*, 29(9), 1178-1186 (2012)
101. Nuhu Dalhat Muazu and Muhammad H. Al-Malack, Influence of Some Operating Parameters on Electro-Oxidation of Phenol using Boron Doped Diamond Anode and Graphite Cathode, *J. of Enviromental Sci. and Tech.*, 5 (2012), 460-474.
102. Xiao-yan Li, Yu-hong Cui, Yu-jie Feng, Zhao-ming Xie, Ji-Dong Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Research* 39 (2005) 1972–1981.
103. X. Du, Y. Du, and S. M. George, CO Gas Sensing by Ultrathin Tin Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition Using Transmission FTIR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 9211–9219.
104. Kong Jiang-tao, SHI Shao-yuan, Zhu Xiu-ping, Ni Jin-ren, 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(2007) 1380–1386.

105. Laouini, M. Hamdani, M.I.S. Pereira, J. Douch, M.H. Mendonca, Y. Berghoute, R.N. Singh, Preparation and electrochemical characterization of spinel type Fe–Co₃O₄ thin film electrodes in alkaline medium, *Intl. J. of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 4936–4944.
106. Agnieszka Kapałka, György Fóti, Christos Comninellis, Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 607–610.
107. Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, Chu-Nan Cao, Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *Intl. J. of Hydrogen Energy* 29 (2004) 791–797.
108. L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria, Oxygen evolution at RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes from acid solution, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1369–1375.
109. L.A. De Faria, J.F.C. Boodts and S. Trasatti, Electrocatalytic properties of ternary oxide mixtures of composition Ru_{0.3}Ti(0.7-x)CexO₂: oxygen evolution from acidic solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, 26 (1996), 1195-1199.
110. Shuhuan Li, Dorin Bejan, M. S. McDowell, Nigel J. Bunce, Mixed first and zero order kinetics in the electrooxidation of sulfamethoxazole at a boron-doped diamond (BDD) anode, *J. Appl. Electrochem.* (2008) 38:151–159
111. X. Du, Y. Du and S. M. George, CO Gas Sensing by Ultrathin Tin Oxide Films Grown by Atomic Layer Deposition Using Transmission FTIR Spectroscopy *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 9211–9219.
112. Alejandra Montenegro, Miguel Ponce, Miriam Castro, Jorge Rodríguez, uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema Sn-Sb, *Dyna*, vol. 74, núm. 151, marzo, 2007, pp. 97-105
113. A. Daghettio, G. Lodio, S. Trasatti, Interfacial properties of oxides used as anodes in the electrochemical technology, *Materials Chemistry and Physics*, 8 (1983) 1-90.
114. J. Melsheimer and D. Ziegler, The Oxygen Electrode Reaction in Acid Solutions on RuO₂ Electrodes Prepared by the Thermal Decomposition Method, *Thin Solid Film*, 163 (1988), 301-308.
115. A. J. Terezo, E. C. Pereira, Preparation and Characterization of Ti/RuO₂-Nb₂O₅ electrodes obtained by Polymeric Precursor Method, *Electrochim. Acta* 44, (1999) 4507-4513.
116. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974.

8. Apéndice.

Pendiente de Tafel.

Para todas las reacciones no espontaneas que ocurren en la celda electroquímica, un sobrepotencial debe ser aplicado η (V). La expresión en que la reacción es conducida más allá del equilibrio de potencial E_{eq} (V) es:

$$\eta = E - E_{eq} \quad A.1$$

La ecuación de Botler-Volmer puede ser usada para predecir la corriente que resulta de un sobrepotencial cuando las limitaciones por transferencia de masa no existen. Consideremos el caso simple de una reacción de óxido-reducción con la transferencia de un solo electrón:



Donde k_f y k_b (cms^{-1}) son la constante de velocidad hacia adelante o hacia atrás de la reacción de electrodo, respectivamente. La forma final de la ecuación de Botler-Volmer predice la corriente de un sistema como una función del sobrepotencial en un medio bien agitado. La corriente total i (A), puede ser vista como una diferencia de la corriente catódica i_c (reducción) y la corriente anódica i_a :

$$i = i_c - i_a \quad A.3$$

Cada una de las corrientes es proporcional a su correspondiente constante de velocidad:

$$i_c = F A k_f C_O(0, t) \quad A.4$$

$$i_a = F A k_b C_R(0, t) \quad A.5$$

Donde F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo (cm^2) y $C_j(x, t)$ (molcm^{-3}) es la concentración de las especies j a una distancia x (cm) del electrodo a un tiempo t (s). Ahora considerando, un caso especial en el cual la interface está en equilibrio, con una solución en la cual la concentración del bulk es $C_O^* = C_R^*$. En esta situación el potencial de electrodo es igual al potencial formal ($E = E^{O'}$) y $k_f C_O^* = k_b C_R^*$, por lo que $k_f = k_b$. Entonces $E^{O'}$ es el potencial donde las constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás tienen el mismo valor. Ese valor es llamado constante de velocidad estándar k^o y puede ser expresado en términos simples por:

$$k_f = k^o e^{-\alpha f(E - E^{O'})} \quad A.6.$$

$$k_b = k^o e^{(1-\alpha)f(E - E^{O'})} \quad A.7$$

Donde el coeficiente $f = F/RT$ y el coeficiente de transferencia α es un parámetro adimensional con valores entre 0 y 1.

Mediante la combinación de las ecuaciones A.6 y A.7 la corriente total de la reacción puede ser descrita por la ecuación característica corriente-potencial:

$$i = FAK^o \left[C_O(0,t)e^{-\alpha f(E-E^{0'})} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f(E-E^{0'})} \right] \quad A.8$$

Esta expresión sola o una derivación de ella son usadas para el tratamiento de casi todas cinéticas de electrodo.

Cuando una celda electroquímica está en equilibrio la corriente es cero, porque la corriente catódica es balanceada por una igual corriente anódica opuesta:

$$i = i_c = i_a \quad A.9$$

Al no circular corriente $E=E_{eq}$, las concentraciones de la superficie del electrodo $C_O(0,t)$ y $C_R(0,t)$ son iguales a las concentraciones presentes en el bulk de la solución C_O^* y C_R^* . La expresión resultante de A.8 es:

$$i = i_c = i_a \quad A.10$$

$$E_{eq} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_O^*}{C_R^*} \quad A.11$$

sustituyendo A.10 en A.11 da como resultado:

$$i_o = FAK^o C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad A.12$$

Esta última ecuación puede ser usada para determinar la constante de velocidad estándar. Dividiendo A.8 por A.12 obtenemos:

$$\frac{i}{i_o} = \left[\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha f(E-E^{0'})}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f(E-E^{0'})}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} \right] \quad A.13$$

$$\frac{i}{i_o} = \left[\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha f(E-E^{0'})}}{C_O^*} \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^\alpha - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f(E-E^{0'})}}{C_R^*} \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-(1-\alpha)} \right] \quad A.14$$

y sustituyendo la expresión A.11 finalmente se obtiene la ecuación de corriente-potencial:

$$i = i_o \left[\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha f\eta}}{C_O^*} - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f\eta}}{C_R^*} \right] \quad \text{A.15}$$

Cuando la transferencia de masa es eficiente la concentración del bulk es igual a la de la superficie del electrodo $[C_O(0,t)=C_O^*]$, y entonces la ecuación anterior se reduce a la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_o [e^{-\alpha f\eta} - e^{(1-\alpha)f\eta}] \quad \text{A.16}$$

Para valores grandes de η uno de los términos en la ecuación de Butler-Volmer se vuelve insignificante, quedando:

$$i = i_o e^{-\alpha f\eta} \quad \text{A.17}$$

Y aplicando logaritmos obtenemos la ecuación de Tafel:

$$\log i = \log i_o - \frac{\alpha F}{2.3RT} \eta \quad \text{A.18}$$

La grafica $\log i$ vs η se le conoce como grafica de Tafel y es útil para evaluar los parámetros cinéticos. En general, presenta la región anódica y la catódica y sus respectivas pendientes son:

$$b_c = \frac{-\alpha F}{2.3RT} \text{ y } b_a = \frac{(1-\alpha)F}{2.3RT} \quad \text{A.19}$$

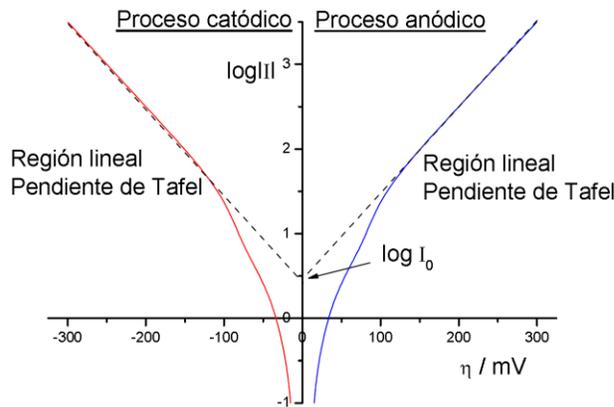


Fig. A1. Gráfica de Tafel para la para la región anódica y catódica.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica para la identificación y cuantificación elemental y también permite conocer los estados de oxidación de los elementos presentes en un compuesto. El proceso físico implicado se basa en la absorción de un fotón por un electrón (efecto fotoeléctrico). La superficie de la muestra es irradiada

por fotones de rayos X en condiciones de ultra alto vacío. La fotoionización se lleva a cabo cuando el fotón transfiere energía al electrón de un orbital atómico, ocurriendo la emisión del electrón del átomo (Fig. A2). La energía de los electrones detectados está en función directa de la energía de enlace característica de los átomos presentes en dicha superficie. Puesto que los niveles están cuantizados, la distribución en energía cinética de los electrones durante una medición, consiste en una serie de bandas discretas que, esencialmente refleja la estructura electrónica de los átomos de la muestra. Esta distribución de energía determina el espectro XPS de un compuesto químico. La energía cinética E_k se mide en un espectrómetro de electrones y depende de la energía de la fuente primaria de rayos X. La energía de enlace del electrón E_B se puede calcular mediante la ecuación:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad \text{A.20}$$

Donde E_B y E_k son respectivamente la energía de enlace y la energía cinética del fotoelectrón emitido, $h\nu$ es la energía del fotón y W es la función trabajo del espectrómetro. Una aproximación de la función trabajo es la diferencia entre la energía de Fermi con respecto a la energía del nivel de vacío, el cual es cero en la escala de energía:

$$W = E_F - E_V \quad \text{A.21}$$

Esta cantidad es determinada mediante la calibración para cada espectrómetro usado. Cada elemento tiene su estructura electrónica y entonces su espectro XPS característico.

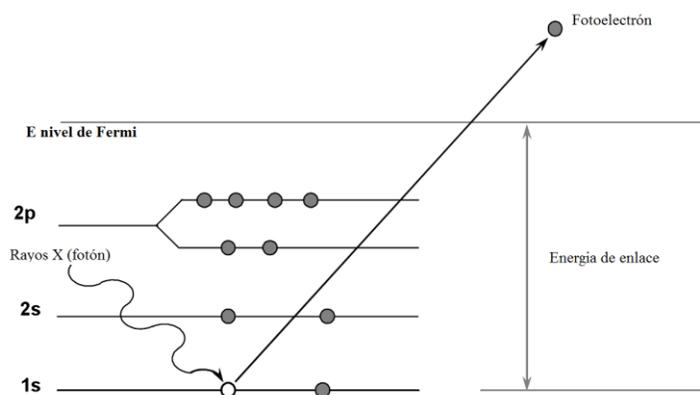


Fig. A2. Representación esquemática del proceso de emisión de un fotoelectrón.

Dado que la intensidad de las señales de energía (fotoelectrones emitidos) es directamente proporcional a la concentración de los átomos, la concentración del elemento se puede calcular con la ecuación:

$$C_x = \frac{I_x/S_x}{\sum_i I_i/S_i} \quad \text{A.27}$$

Donde I_x es el área del pico y S_x es el factor de sensibilidad relativa del elemento i en la muestra. El procedimiento para realizar la cuantificación de los elementos presentes en la película se basa en calcular $S_i = \sigma_k \lambda_k T(E_k)$, donde σ_k es la sección eficaz de fotoionización, $\lambda(E_k)$ es el camino libre medio inelástico (IMFP), $T(E_k)$ es la función transmisión del equipo. El valor $\lambda(E_k)$ es calculado de acuerdo a la ecuación TPP-2M. La sección eficaz de fotoionización (σ_k) se obtiene de acuerdo a los valores reportados por Scofield en 1976. El camino libre medio inelástico es la distancia promedio que un electrón con una energía dada viaja entre dos colisiones inelásticas sucesivas y puede estimarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\lambda_{IMFP} = \frac{E}{E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right)} \text{ (\AA)}$$

Donde:

$$\beta = -.01 + \frac{0.944}{(E_p^2 + E_g)^{1/2}} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-.5}$$

$$C = 1.97 - 0.91U$$

$$D = 53.4 - 20.8U$$

$$U = \frac{N_V \rho}{M} = \frac{E_p^2}{829.4}$$

E =energía de enlace del electrón

E_g =Ancho de energía prohibida (eV)

E_p =Energía del plasmón (eV.)

ρ =densidad (g/cm⁻³)

N_V =Número de electrones de Valencia

M = Peso atómico