



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“CONSTRUCCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS DE
UN FOTOELECTRODO DE $Ti_xM_{(1-x)}O_2$ (M=Co y/o Ni)
SOPORTADO SOBRE FIBRAS ÓPTICAS PARA SU
APLICACIÓN DENTRO DE LOS PROCESOS
ELECTROQUÍMICOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN”**

TESIS PRESENTADA POR:

M. en EQ. KAREN ESQUIVEL ESCALANTE

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA

Enero, 2011

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Karen Esquivel Escalante

DIRIGIDA POR:

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar

SINODALES

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar
Presidente

Firma

Dr. Francisco J. Rodríguez Valadez
Secretario

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Vocal

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Vocal

Firma

Dr. Luis Escobar Alarcón
Vocal

Firma

Dra. Ma. Guadalupe García Jiménez
Vocal

Firma

RESUMEN

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) basados en reacciones fotoelectroquímicas constituyen una buena alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos recalcitrantes, como los colorantes textiles. Para este propósito, diferentes propuestas se han explorado, y una de ellas es el desarrollo de foto-ánodos novedosos, los cuales puedan ser utilizados de manera eficiente en estos procesos.

En este contexto, se presentan los resultados obtenidos para los depósitos de ITO (Indium Tin Oxide) vía ablación laser sobre fibras ópticas de sílice (600 μm de diámetro) previo al ensamble del foto-ánodo final. Los datos obtenidos a partir de la caracterización de dichos depósitos, muestran que la película de ITO está nanoestructurada y presenta valores de resistividad de $4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ a $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, lo cual es comparable con la literatura y el material comercial, mostrando que es posible tener una superficie conductora sobre una fibra óptica.

De manera preliminar para la obtención del foto-ánodo, los depósitos de ITO sobre fibra óptica son recubiertos por un depósito de TiO_2 vía electroforética y probando la actividad fotoelectrocatalítica del electrodo, estos resultados sugieren que su aplicación dentro de este proceso es viable.

Por otro lado, también se presenta en este trabajo, la síntesis de TiO_2 dopado con diferentes porcentaje en peso de Ni y Co, todo a partir de titanio metálico en polvo. El depósito electroforético de estos materiales se lleva de manera satisfactoria. Los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización como EDS, Reflectancia Difusa y XRD proporcionaron información de la composición química y ubicación del Ni y Co en la estructura del TiO_2 . Así mismo, mediante Espectroscopia Raman, fue posible observar que de acuerdo se incrementa el contenido del dopante (arriba del 40 %w), se promueve la formación de la fase oxidada de níquel y/o cobalto.

Estos materiales dopados muestran una alta actividad fotoelectrocatalítica con respecto a la remoción de color y DQO, en comparación al TiO_2 sin dopar, sugiriendo que la presencia de Ni y/o Co incrementa la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ generando una reacción Fenton modificada. De igual manera, mediante el modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood fue posible observar que la presencia de Ni y Co, provoca que los sitios activos del TiO_2 se liberen del colorante de manera más rápida, evitando la disminución de la actividad fotocatalítica del material.

Y finalmente, el foto-ánodo es ensamblado utilizando fibra óptica cubierta con 20 %w Ni: TiO_2 y probado dentro de un reactor electroquímico. Se obtiene la remoción total del color ($\leq 99\%$) después de 120 minutos de reacción y a pesar de que no se logra la mineralización completa, el efluente puede ser tratado biológicamente para completar la oxidación del compuesto orgánico.

ABSTRACT

Advanced oxidation processes (APOs), based in photo-electrochemical reactions, constitute a good alternative for treating wastewaters contaminated with refractory organic compounds such as dyes. For this purpose, different approaches have been explored to develop novel photo-anodes that can be efficiently used in these systems.

In this context, this study deals with a comparison of Indium Tin Oxide (ITO) thin films deposited at room temperature by pulsed laser deposition on silica optical fibers (600 μm diameter). Characterization data reveal that nanostructured ITO thin films with resistivity values from $4.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ to $5.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ were obtained and these values are in good agreement with those reported.

In order to build the photo-anode, the ITO thin films were coated with a TiO_2 layer deposited using the electrophoretic method and tested in photoelectrocatalytic processes. These results suggest that the deposited materials exhibit suitable properties for their application in this kind of devices.

By other hand, also this work presents the synthesis of TiO_2 doped with different amounts of Co and Ni, starting from a simple metallic titanium powder. A successful electrophoretic deposition of these materials on ITO electrodes was achieved. EDS, diffuse reflectance, and, XRD, measurements, gave information of chemical composition of the material, and the location of the Ni or Co within the structure of the TiO_2 . Raman spectroscopy suggests that for a higher content of doping metal (above of 40 %w), the formation of metal oxide is promoted.

These materials show a higher performance by photoelectrocatalysis tests for color and DQO removal compared to the un-doped titanium dioxide, suggesting that the presence of nickel or cobalt increases the $\cdot\text{OH}$ radical generation and a Fenton-like reaction can be proposed. Also by Langmiur-Hinshelwood model was possible to observe that the Ni or Co liberates the active sites of the TiO_2 from the dye, avoiding the photocatalytic activity decreases.

And Finally, the photo anode was assembled using optical fiber covered with 20 %w Ni: TiO_2 and tested in a electrochemical reactor showing a total color removal ($\leq 99\%$) after 120 minutes of reaction time and even that the complete mineralization was not reached, the final effluent can be consider for a biological treatment to complete the organic compound oxidation.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del,**

Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar.
