

**TESIS DOCTORAL**

**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS  
PARA SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN  
PROCESOS ELECTROQUÍMICOS DE  
OXIDACIÓN AVANZADA**

Presentada por:

**María José Sánchez Rivera**

Dirigida por:

**Sergio Mestre Beltrán**

**María José Orts Tarí**



**UNIVERSITAT  
JAUME·I**

**Escuela de Doctorado**

**Doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales**

**Octubre 2022**





**Universitat Jaume I de Castelló**

ESCUELA DE DOCTORADO DE LA UNIVERSITAT JAUME I  
**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales y Materiales**

---

**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES CERÁMICOS PARA  
SU APLICACIÓN COMO ELECTRODOS EN PROCESOS  
ELECTROQUÍMICOS DE OXIDACIÓN AVANZADA**

---

Memoria presentada por María José Sánchez Rivera  
para optar al grado de doctor/a por la Universitat Jaume I

Doctorando:

**María José Sánchez Rivera**

Director:

**Dr. Sergio Mestre Beltrán**

Codirectora:

**Dra. María José Orts Tarí**

**Castellón, Octubre 2022**



## Financiación recibida

---

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional, correspondiente a la convocatoria Plan Nacional de I+D de 2016 [Referencia: CTQ2015-65202-C2-2-R (MINECO/FEDER)], para el desarrollo de un proyecto de investigación con el objetivo global de obtener nuevos electrodos cerámicos para procesos de oxidación avanzada de contaminantes recalcitrantes y emergentes en aguas residuales industriales.

Dado que el proyecto requería la combinación de conocimientos sobre diseño, procesado y caracterización de materiales cerámicos, así como sobre ingeniería de procesos electroquímicos, el desarrollo de éste se llevó a cabo de manera coordinada entre el Instituto Universitario de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón y el grupo de Ingeniería Electroquímica y Corrosión del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universidad Politécnica de Valencia. La combinación de las dos instituciones se consideró idónea para alcanzar el objetivo final del proyecto.



Licencia CC Reconocimiento - No comercial - Compartir igual (BY-NC-SA)



## Compendio de Publicaciones

---

El presente trabajo de investigación opta al grado de doctor en Tecnologías Industriales y Materiales por la Universitat Jaume I de Castellón. Se ha realizado en la modalidad de tesis por compendio de publicaciones. A continuación, se detalla cada uno de los artículos científicos publicados.

- **Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode.**  
M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre  
*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*  
Volume 60, Issue 1, 2021, Pages 53-61, ISSN 0366-3175  
doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.003  
[Factor impacto Bol Soc Esp Ceram V (2021) : 2.383]
  
- **Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification trough experimental designs: main variables and microstructure changes.**  
M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre  
*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*,  
Article in Press  
doi: 10.1016/j.bsecv.2022.04.003  
[Factor impacto Bol Soc Esp Ceram V (2021) : 2.383 ]
  
- **Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide.**  
M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre  
*Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*  
Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175  
doi: 10.1016/j.bsecv.2017.10.006.  
[Factor impacto Bol Soc Esp Ceram V (2018) : 1.633]
  
- **CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes.**  
M.-J. Sánchez-Rivera, J.J. Giner-Sanz, V. Pérez-Herranz, S. Mestre  
*International Journal of Applied Ceramic Technology*  
2019; 16: 1274- 1285  
doi: 10.1111/ijac.13149  
[Factor impacto Int. J. Appl. Ceram. Technol. (2019) : 1.861]

- **Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes**

M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

*Journal of Porous Materials*

27, 1801–1808 (2020)

doi: 10.1007/s10934-020-00959-0

[Factor impacto J. Porous Mater. (2019) : 2.416]

Esta tesis dispone de la aceptación de los coautores de las publicaciones que el doctorando/a presenta como tesis y su renuncia expresa a presentarlas como parte de otra tesis doctoral.



*A mis padres,  
Joaquina y Francisco,  
por todo lo que me han enseñado.*

*Y a mi hija,  
Leyre,  
a quién espero saber  
transmitir todo lo aprendido.*



## Agradecimientos

---

*“Cualquier momento es perfecto para aprender algo nuevo”*  
Albert Einstein

Y yo, a lo largo de estos años, he aprendido mucho de cada una de las personas que por un motivo u otro se han cruzado en mi camino. Y es que llevar a cabo un trabajo así, requiere del conocimiento, experiencia, paciencia y saber hacer de personas como vosotros. No voy a nombrar a todos los que merecís estar en estas líneas porque sois muchos los que estáis pasando por mis recuerdos en este momento y no me guaría dejar a nadie en el tintero.

A quien sí debo mencionar de manera especial es, a mi director de tesis. Muchas gracias, Sergio, ha sido un placer trabajar contigo estos años, he aprendido mucho, tanto en lo profesional como en lo personal. Nunca un mal gesto ni una palabra de más. Siempre atento, ayudando, enseñando y dirigiendo con paciencia, agrado y profesionalidad. Gracias por confiar en mi para la realización de este trabajo y por hacer llano el camino. Y a ti, María José, tocaya y codirectora, por la disposición y atención que me has prestado cada vez que te he necesitado. Por tus palabras de ánimo y la confianza. Gracias.

Compañeros del grupo de investigación de Nanotecnología del IUTC, Lola, Paula, Sandra, Javier, Sonia, Eugeni, Víctor, Adriana, Ángel, gracias por hacer tan fácil y agradable el trabajo diario, da gusto estar y trabajar con vosotros.

Compañeros de AICE en general, y de los laboratorios de Caracterización Cerámica, Caracterización Físico-Estructural y Microscopía y Análisis Superficial en particular, a todos y cada uno de vosotros, gracias por prestar vuestro servicio y experiencia cuando ha sido necesario y por hacerlo, además, siempre, con una sonrisa y amabilidad. Lilian, gracias por estar siempre dispuesto a ayudar, sabes que te aprecio.

Como no, os dedico también unas líneas a vosotros, Papa, Mama, Noe, por escucharme y apoyarme siempre, pero sobre todo en estos últimos meses, por todas las veces que no he podido estar, por comprender que me tenía que quedar. Papa y mama, espero que este trabajo consiga compensar, aunque sea un poco, todo el esfuerzo que habéis hecho para que yo hoy os esté escribiendo esto como colofón de mi tesis doctoral.

Y por último, pero no por ello menos importante, un GRACIAS enorme para mis dos amores.

Ángel, te has llevado la peor parte del proceso, todos los momentos de frustración y negatividad, los cuales has sabido reconducir con paciencia y genialidad, enseñándome siempre a relativizar y ver las cosas desde un punto de vista más afable, lo cual ha resultado imprescindible para no desistir en el intento.

Leyre cariño, muchas gracias, porque sin saberlo me enseñas muchas cosas cada día. Te agradeceré siempre que con solo 8 años hayas sido capaz de entender, después de dos años de confinamiento, teletrabajo y todo lo que esta pandemia nos ha acarreado, que la mamá tenía que trabajar, aunque fuera fin de semana, que no podía jugar o hacer otras cosas contigo siempre que tú querías, que necesitaba tiempo de estar a solas y concentrada. Gracias por comprender la situación a pesar de no saber muy bien qué es una tesis doctoral y por animarme para que lo consiguiera.

Gracias a todos los que en algún momento habéis estado pendientes de mí y os habéis interesado por este trabajo.

De corazón, gracias.



# Índice



<b>FINANCIACIÓN RECIBIDA</b> .....	<b>V</b>
<b>COMPENDIO DE PUBLICACIONES</b> .....	<b>VII</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>XI</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>7</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
1.1 El Agua .....	15
1.1.1 Aguas residuales industriales .....	17
1.1.2 Tratamiento de las aguas residuales industriales .....	19
1.2 Electrooxidación .....	23
1.2.1 Electrodo cerámicos comerciales .....	28
1.2.2 Electrodo cerámicos alternativos .....	30
1.3 Métodos de síntesis de los electrodos cerámicos comerciales ..	32
<b>OBJETIVO</b> .....	<b>37</b>
<b>MATERIALES Y METODOLOGÍA</b> .....	<b>47</b>
4.1 Materiales.....	49
4.1.2 Óxido de Zinc y aditivos.....	51
4.1.1 Óxido de estaño y aditivos .....	55
4.2 Método cerámico tradicional .....	58
4.3 Adaptación del método cerámico tradicional para la síntesis de electrodos .....	60
4.3.1 Dosificación de reactivos .....	61
4.3.2 Molienda vía húmeda .....	62
4.3.3 Secado y tamizado.....	62
4.3.4 Prensado .....	63
4.3.5 Sinterización .....	63
4.4 Técnicas de caracterización utilizadas.....	64
4.4.1 Contenido en humedad.....	64
4.4.2 Determinación de la densidad aparente .....	65
4.4.3 Pérdida por calcinación .....	68

4.4.4	Microscopía de calefacción .....	69
4.4.5	Difracción de rayos X.....	71
4.4.6	Microscopía electrónica de barrido.....	73
4.4.7	Determinación de la conductividad eléctrica.....	75
4.4.8	Porosimetría de intrusión de mercurio.....	77
4.4.9	Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG) ....	78
<b>RESULTADOS .....</b>		<b>81</b>
5.1	Artículo 1 .....	85
5.2	Artículo 2.....	109
5.3	Artículo 3.....	133
5.4	Artículo 4.....	147
5.5	Artículo 5.....	177
<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>		<b>199</b>
6.1	Electrodos cerámicos basados en óxido de zinc .....	201
6.1.2	Estudio de la conductividad eléctrica de los electrodos basados en óxido de zinc .....	201
6.2	Electrodos cerámicos basados en óxido de estaño .....	202
6.2.1	Estudio de la sinterización de los electrodos basados en óxido de estaño .....	202
6.2.2	Estudio de la conductividad eléctrica de los electrodos basados en óxido de estaño .....	203
6.2.3	Estudio de la microestructura de los electrodos basados en óxido de estaño .....	205
<b>CONCLUSIONES.....</b>		<b>207</b>
<b>TRABAJO FUTURO .....</b>		<b>211</b>
9.1	Publicaciones científicas .....	217
9.2	Participación en congresos y jornadas.....	219
<b>ANEXOS.....</b>		<b>221</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>		<b>235</b>





# Resumen



El significativo aumento de población registrado durante las últimas décadas ha provocado que se dispare la demanda de agua potable en los núcleos poblados. Por ello, la vigilancia de los recursos hídricos del planeta se ha convertido en una de las principales tareas a nivel mundial. Este aumento de población ha fomentado un aumento de la actividad industrial y en consecuencia se ha registrado un incremento de la contaminación de los acuíferos por compuestos orgánicos derivados de estas actividades, así como de las propias actividades humanas.

Aunque los actuales métodos de depuración de aguas residuales cuentan con un amplio abanico de técnicas y procesos para la degradación de sustancias contaminantes y potabilización del agua, la depuración de aguas residuales se complica progresivamente a medida que la legislación incluye mayor número de contaminantes y condiciones más restrictivas en cuanto a niveles máximos permitidos. Sin embargo, los tratamientos convencionales no actúan satisfactoriamente sobre todos los contaminantes, y en los últimos años ha crecido la preocupación por ciertos contaminantes orgánicos, conocidos como persistentes o recalcitrantes, que suponen un grave peligro para la salud humana por su elevada toxicidad.

En este contexto, surgen a partir de la década de los 80, nuevos procesos para eliminar contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en las aguas residuales industriales: procesos de oxidación avanzada (del inglés AOP, Advanced Oxidation Process); tratamientos con ozono; tratamientos con peróxido de hidrógeno; uso de un fotocatalizador combinado con radiación UV. Estos se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de una gran variedad de contaminantes, pudiendo alcanzar la mineralización completa si el proceso se prolonga lo suficiente o quedándose en estados de oxidación intermedios que permiten un acoplamiento con otros métodos de depuración como pueden ser los procesos biológicos. Son varios los autores que en estos años han demostrado la eficacia de estos métodos en la degradación de contaminantes procedentes de la industria farmacéutica, plaguicidas y herbicidas procedentes de la industria agraria o compuestos industriales como el fenol, el bisfenol A o el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético).

A finales de los 90, dentro de los procesos de oxidación avanzada, surgen los procesos de oxidación electroquímica (del inglés EAOP, Electrochemical Advanced Oxidation Process), consistentes en la aplicación de un campo eléctrico entre un cátodo y un ánodo en una celda electrolítica con el propósito de sacar mayor provecho a las reacciones redox que tiene lugar para la eliminación de contaminantes, oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo,

generando como productos  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los contaminantes se pueden degradar bien por transferencia directa de electrones al ánodo (oxidación directa) o bien por la generación electroquímica de oxidantes, habitualmente radicales hidroxilos ( $\text{OH}^*$ ), que es más eficaz en el proceso de mineralización de compuestos recalcitrantes.

Aun así, uno de los principales problemas de esta aproximación es la disponibilidad de electrodos anódicos inactivos (aquellos que conducen a la generación de oxidantes: radicales hidroxilos) y estables en las condiciones fuertemente oxidantes en las que deben operar. Los metales que constituyen los electrodos más habituales se degradan con facilidad, y sólo los electrodos elaborados con materiales especiales como el titanio, el platino, o el diamante dopado con boro (uso mayoritario) son adecuados para esta aplicación, con lo que el coste del tratamiento se eleva considerablemente.

Una alternativa a los electrodos de diamante dopado con boro (del inglés BDD, Boro Doped Diamond) son electrodos de base cerámica, siendo el más estudiado hasta el momento el Ebonex<sup>®</sup>, un óxido de titanio no estequiométrico, que normalmente está representado por la composición  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , y que presenta una elevada conductividad eléctrica y alto potencial de evolución de oxígeno, aunque su procesado requiere de condiciones extremas. Por ello resulta muy interesante analizar otros materiales cerámicos alternativos que, presentando un comportamiento adecuado, resulten más económicos.

A lo largo de los últimos años se han abordado, con diferente grado de intensidad, algunas opciones que constituyen un buen punto de partida para la investigación propuesta en este trabajo de tesis doctoral, como los electrodos de óxido de estaño dopado con indio (del inglés ITO, Indium doped Tin Oxide) o los de óxido de estaño dopado con flúor (del inglés FTO, Fluor doped Tin Oxide). Pero si algo tienen en común, además de que normalmente estos electrodos en realidad se componen de finas capas de dichas composiciones depositadas sobre sustratos no conductores, es la escasez de algunos de sus componentes, su elevado coste y las complejas técnicas necesarias para su procesado.

Por ello, en este trabajo se han estudiados dos electrodos cerámicos alternativos a los anteriormente descritos, basados en los sistemas de óxido de zinc dopado con aluminio y óxido de estaño dopado con antimonio, con adición de cobre en el último caso para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. A diferencia de los electrodos cerámicos habituales, ambos han sido sintetizados haciendo uso de las técnicas propias del método cerámico tradicional, lo cual

supone una considerable reducción del coste respecto al de los electrodos cerámicos actualmente en uso para procesos de electrooxidación.

En el caso de los electrodos de óxido de zinc (ZnO), además de ser un material abundante y económico, el ZnO presenta excelentes propiedades eléctricas y ópticas. Es un material que suele alcanzar una elevada densificación tras ser sinterizado a una temperatura en torno a los 1250 °C, sin que se produzca ninguna transformación de fase durante la sinterización y además presenta buena estabilidad en ambientes reductores. Por todo ello suele utilizarse en la fabricación de piezoeléctricos, transductores, varistores y películas transparentes conductoras, aunque también existen referencias bibliográficas en las que se utiliza como material principal de cuerpos cerámicos densos, como es el caso de los blancos para procesos de pulverización catódica.

Partiendo de esta última aplicación, se consideró la posibilidad de sintetizar electrodos cerámicos alternativos constituidos principalmente por este material. Pero al tratarse de un material semiconductor, y de cara a su aplicación como ánodo en procesos de electrooxidación avanzada, es imprescindible el uso de dopantes que mejoren su conductividad eléctrica. Aunque han sido varios los dopantes estudiados en la bibliografía, en este trabajo se ha estudiado la influencia del óxido de aluminio sobre la conductividad de los electrodos de ZnO.

Los resultados derivados de la caracterización física y morfológica de los electrodos, los posicionaban a priori como una opción más que prometedora respecto a los electrodos cerámicos habitualmente utilizados a nivel industrial (ITO, FTO, Ebonex®), ya que se obtuvieron electrodos densos de (Al)ZnO que presentaban muy buenas propiedades eléctricas y mecánicas. En cambio, los resultados obtenidos tras su caracterización electroquímica no fueron los esperados, ya que los primeros ensayos de degradación de compuestos orgánicos revelaron una rápida degradación de estos electrodos tras cortos periodos de tiempo sumergidos en el baño alcalino utilizado en el proceso de electrooxidación.

A diferencia del óxido de zinc, la línea de investigación para el desarrollo de electrodos de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) sí que ofreció resultados favorables. El SnO<sub>2</sub> posee propiedades físicas y químicas bastante atractivas, como su estabilidad química y mecánica o su elevada resistencia a la corrosión, pero su carácter semiconductor limita su aplicación como ánodo en procesos de electrooxidación. Por tanto, al igual que ocurría con el óxido de zinc, es necesario el uso de dopantes que mejoren su conductividad eléctrica. De entre todos los propuestos en la bibliografía, en este trabajo se ha estudiado la

influencia del óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) sobre la conductividad de los electrodos basados en óxido de estaño, por ser uno de los más citados y que mejores resultados ha proporcionado. Pero si hay algo que caracteriza especialmente al óxido de estaño es su baja capacidad de sinterización o, dicho de otro modo, es un material que sinteriza sin densificar, lo cual supone un serio inconveniente a la hora de obtener electrodos con suficiente resistencia mecánica para facilitar su montaje en reactores electroquímicos. Esta limitación se puede superar bien utilizando técnicas de sinterización especiales, las cuales se describirán en apartados posteriores, o bien mediante el uso de agentes auxiliares de la sinterización, del inglés "sintering aids", es decir, óxidos que promueven el mecanismo de densificación durante el proceso de sinterización a alta temperatura. De entre todos los agentes de sinterización estudiados en los últimos años, en este trabajo se ha estudiado la influencia del óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) en la sinterización de los electrodos de  $\text{SnO}_2$ , por presentar buenas propiedades y un coste moderado.

Como resultado, se obtuvieron electrodos en el sistema  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  con buena conductividad eléctrica y resistencia mecánica, esta última derivada de su elevada densificación. Por otro lado, un aspecto clave en el campo de la electroquímica, para mejorar la eficiencia de degradación de un ánodo EAOP dado, es aumentar su área específica y el número de sitios activos. En consecuencia, se realizó un estudio con diferentes generadores de poros con el objetivo de aumentar la superficie activa de los electrodos sinterizados y mejorar así sus propiedades electroquímicas. De entre ellos, el coque de petróleo presentó el mejor comportamiento durante el procesado de los electrodos y con él se obtuvieron los mejores resultados microestructurales, consiguiendo sinterizar electrodos cerámicos porosos, con buenas prestaciones fisicoquímicas y con una distribución del tamaño de los poros aproximadamente sigmoideal y centrada en un diámetro de poro de 3 micras.

A 3D rendering of a white keyboard is shown from a low angle, with the keys receding into the distance. The word "Abstract" is overlaid in a teal, sans-serif font on the right side of the keyboard. The background is a plain, light color.

# Abstract





Current wastewater treatment methods include a wide range of techniques and processes for the separation or degradation of pollutants to obtain purified water. However, wastewater treatment becomes progressively more complicated as legislation includes a greater number of pollutants and more restrictive conditions in terms of their maximum allowed levels. In recent years, there has been growing concern about certain organic pollutants, known as persistent or recalcitrant, which threaten human health due to their high toxicity, and which cannot be eliminated with conventional wastewater treatment plants.

In this context, from the 1980s have arisen new technologies for eliminating persistent pollutants present in industrial wastewaters, known as Advanced Oxidation Processes (AOP), which include operations such as ozone treatments, hydrogen peroxide treatments or the use of a photocatalyst combined with UV irradiation. All these methods are based on physicochemical processes capable of producing profound changes in the chemical structure of a wide variety of pollutants. It can occur in two different ways, if the process is prolonged long enough, it is possible to achieve complete mineralization of the pollutants, otherwise, the pollutants will be transformed to intermediate species of lower molecular weight, allowing their coupling with other purification methods such as biological processes.

At the end of the 1990s, a new branch of AOP emerged, the Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOP), based on the application of an electric field between a cathode and an anode in an electrolytic cell to induce redox reactions that degrade pollutants, oxidation at the anode and reduction at the cathode, generating  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  as final products. The contaminants can be degraded either by direct transfer of electrons to the anode (direct oxidation) or by the electrochemical generation of oxidants, usually hydroxyl radicals, which is more effective in the process of mineralization of recalcitrant compounds.

However, one of the main problems of this approach is the availability of inactive anodic electrodes. An inactive electrode is an electrode that is not only conducive to the generation of oxidants (hydroxyl radicals) but is also stable under strongly oxidizing conditions. The electrodes commonly used in these processes are mainly made of metals, but these are easily degraded. Only electrodes made of special materials such as titanium, platinum, or boron-doped diamond (BDD), are suitable for this application, but with the increase in the overall cost of the treatment.

Ceramic-based electrodes are postulated as a good alternative to BDD. So far, the most studied ceramic electrode is Ebonex®, a non-stoichiometric titanium oxide, usually represented by the composition  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ , with high electrical

conductivity and high oxygen evolution potential. The main drawback of this electrode is that its processing requires extreme conditions. For this reason, it is very interesting to analyze other alternative ceramic materials that, while presenting an adequate performance, are more economical.

Over the last few years, some options have been addressed that constitute a good starting point for the research proposed in this doctoral thesis, such as ITO (indium doped tin oxide) or FTO (fluorine doped tin oxide) electrodes. However, these electrodes are composed of thin layers deposited on non-conductive substrates and are expensive. In one case because indium is a scarce element. In the other, fluorine requires complex processing techniques.

Therefore, in this work, two alternative ceramic electrodes to those previously described have been studied. These are based on aluminum-doped zinc oxide and antimony-doped tin oxide systems, with the addition of copper in the latter case to improve their physicochemical properties. In contrast with the usual ceramic electrodes, both have been synthesized using techniques of the traditional ceramic method, which means a considerable reduction in cost with respect to the ceramic electrodes currently in use for electrooxidation processes.

In the case of zinc oxide (ZnO) electrodes, in addition to being an abundant and inexpensive material, ZnO has excellent electrical and optical properties. It is a material that usually achieves high densification after sintering at a temperature of around 1250 °C without any phase transformation during sintering and has good stability in reducing environments. For all these reasons, it is usually used in the manufacture of piezoelectrics, transducers, varistors and transparent conductive films, although there are also bibliographic references in which it is used as the main material of dense ceramic bodies, as is the case of targets for sputtering processes. Based on this last application, the possibility of synthesizing ceramic electrodes consisting mainly of this material was considered. As ZnO is a semiconductor material, it is essential to use dopants to improve its electrical conductivity. Although several dopants have been studied in the literature, in this work we have studied the influence of aluminum oxide on the conductivity of ZnO electrodes.

A priori, the results derived from the physical and morphological characterization of aluminum-doped ZnO electrodes positioned them as a promising option with respect to the ceramic electrodes usually used at industrial level (ITO, FTO, Ebonex®), since dense (Al)ZnO electrodes with very good electrical and mechanical properties were obtained. However, the results obtained after their electrochemical characterization were not as expected. The

first electrooxidation tests of organic pollutants revealed a rapid degradation of these electrodes after short periods of time immersed in the alkaline bath used in the electrochemical cell.

In contrast with zinc oxide, the research line for the development of tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) electrodes offered favorable results.  $\text{SnO}_2$  has quite attractive physical and chemical properties, such as its chemical and mechanical stability or its high resistance to corrosion. However, pure  $\text{SnO}_2$  is a semiconductor, which limits its application as an anode in electrooxidation processes. Consequently, it is necessary to use dopants that improve  $\text{SnO}_2$  electrical conductivity. Other characteristic of tin oxide is its low sintering capacity. In other words,  $\text{SnO}_2$  is a material that sinters without densifying, which has a negative influence on its mechanical strength, making it difficult to install electrodes in electrochemical reactors. It is possible to overcome this limitation either by using special sintering techniques, or by using auxiliary sintering agents, i.e., oxides that promote the densification mechanism during the high temperature sintering process.

In this work, the influence of antimony oxide on the conductivity of tin oxide- has been studied firstly, to define a set of processing parameters which generates electrodes with an electrical resistance low enough for their electrochemical function. Secondly, some sintering aids to promote densification, and better mechanical behavior, of the electrodes have been analyzed. Copper oxide ( $\text{CuO}$ ) was the most adequate sintering aid for the  $(\text{Sb})\text{SnO}_2$  electrodes, since it combines low cost, high densification, and moderate increase of resistivity. As a result,  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  electrodes with enough electrical conductivity and good mechanical behavior were obtained. However, the high density of the electrodes reduced its specific surface area.

The research ended analyzing the possibility of increasing the specific area of the  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  electrodes, as the number of active sites is key to improve the degradation efficiency of a given EAOP anode. Consequently, a study was carried out with different pore generators with the aim of increasing the active surface area of the electrodes to improve their electrochemical performance. Among all the porogens studied, petroleum coke presented the best behavior along the ceramic processing of the electrodes, as it does not generate defects in dry pressing and sintering operations. Thus, it has been possible to obtain ceramic electrodes with tailored specific surface area modifying the proportion and the granulometry of the coke.

The validity of the electrodes obtained in this research as anodes for electrooxidation treatments of pollutants was confirmed by another research

group with substances as atenolol and norfloxacin (medicines), and reactive Black 5 (dye). The performance of the electrodes under some working parameters was close to that of boron-doped diamond, the reference in electrooxidation processes.



1

Introducción



## 1.1 El Agua

La intensificación de la actividad humana durante el último siglo en los tres grandes sectores de la economía (primario: extracción de recursos naturales; secundario: manufacturero y terciario: sector servicios) ha repercutido inevitablemente sobre el medio ambiente, ya que ha supuesto un considerable aumento en la demanda de agua, que ha desembocado en un preocupante empobrecimiento de los recursos hídricos naturales del planeta (Figura 1)(1).

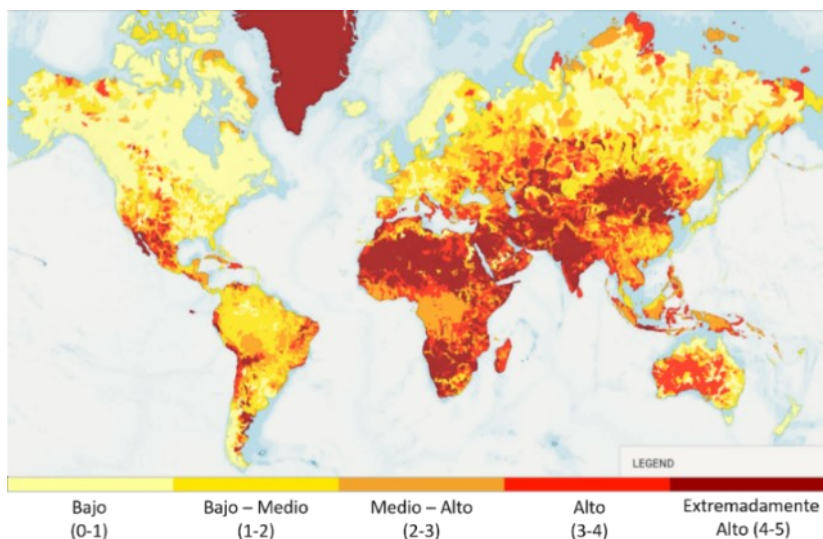


Figura 1. Riesgo hídrico a nivel mundial. Los valores más altos indican un mayor riesgo de agua. Fuente: World Resources Institut (WRI). Aqeduct 2019.

Concretamente, "Se espera que la demanda mundial de agua para la industria manufacturera aumente en un 400% entre 2000 y 2050, liderando a todos los demás sectores, y la mayor parte de este aumento se producirá en las economías emergentes y los países en desarrollo"(2).

Un incremento de tal calibre en la actividad manufacturera ha supuesto, no solo un aumento de la demanda de recursos hídricos (Figura 2), sino también un ineludible aumento de aguas residuales industriales emitidas al medio, que de no ser tratadas adecuadamente, suponen un problema medioambiental global, con la contaminación directa del entorno, el agua, el aire, la flora y la fauna, pudiendo resultar peligroso para la salud humana (3).

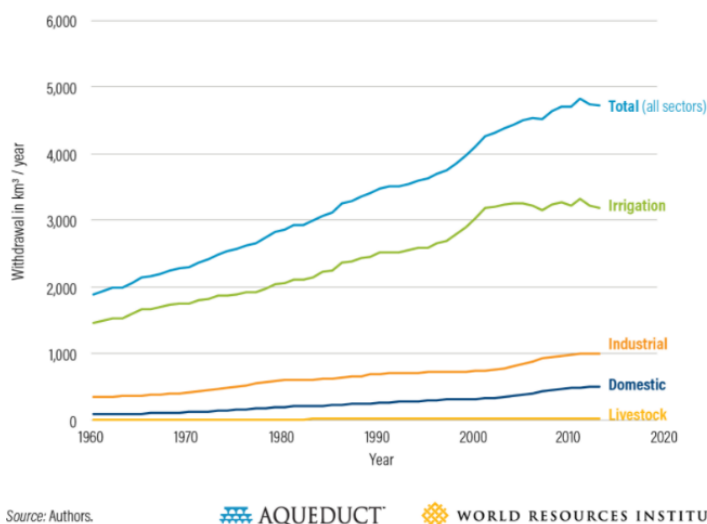


Figura 2. Evolución del consumo mundial de agua por sectores para el período 1960-2014.

Es por ello que, dado el intensivo uso que se viene haciendo en las últimas décadas de este preciado bien, su cada día más evidente escasez y el simultáneo aumento de aguas residuales procedentes de cada uno de los sectores económicos, han tenido lugar grandes avances tecnológicos en torno al tratamiento de las aguas residuales industriales, los cuales están potenciando a nivel mundial el uso circular del agua, convirtiendo la reutilización del agua en una herramienta más de planificación hídrica y priorizando el uso de las fuentes naturales convencionales para el abastecimiento de la población (Figura 3)(4).

En este sentido, nuestro país es líder a nivel europeo en la reutilización del agua, siendo el país que produce mayor volumen de agua reutilizada y el quinto, a nivel mundial, en cuanto a capacidad de reutilización instalada. Existen más de 2.000 estaciones depuradoras (EDAR) en España, de las cuales, el 27% están tecnológicamente preparadas para ofrecer los tratamientos terciarios necesarios para que la reutilización del agua sea totalmente segura para el medio, estimándose un consumo en los últimos años, de entre el 7 y el 13% del volumen de agua residual tratada (5).

En resumen, a partir de la década de los 80, la reutilización del agua ha adquirido un papel relevante en nuestra sociedad, potenciando el aprovechamiento de aguas residuales tratadas para usos no potables. En los próximos años se espera un crecimiento exponencial, ya que ni el conocimiento ni la tecnología son factores limitantes (6).



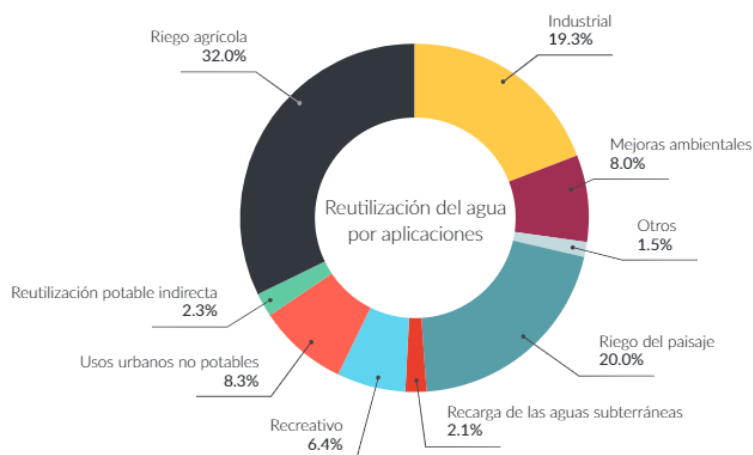


Figura 3. Reutilización global del agua después de tratamiento avanzado (terciario): cuota de mercado por aplicaciones. Fuente: Lautze et al. (2014, Fig.2, pág.5, basado en datos de Global Water Intelligence)

### 1.1.1 Aguas residuales industriales

La directiva 91/271/CEE, sobre Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (7), define:

- «Aguas residuales urbanas»: las aguas residuales domésticas o la mezcla de estas con aguas residuales industriales y/o aguas de corriente pluvial.
- «Aguas residuales domésticas»: las aguas residuales procedentes de zonas de vivienda y de servicios y generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.
- «Aguas residuales industriales»: todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de corriente pluvial.

Pero, conforme se recoge en la Ley 16/2002 de prevención y control integrado de la contaminación (8), existe una gran variedad de actividades industriales:

- Instalaciones de combustión
- Refinerías de petróleo y gas
- Coquerías
- Instalaciones de gasificación y licuefacción de carbón u otros combustibles.
- Producción y transformación de metales

- Instalaciones para la transformación de metales ferrosos
- Industrias minerales:
  - Producción de cemento, cal y óxido de magnesio
  - Instalaciones para la fabricación de vidrio incluida la fibra de vidrio
  - Instalaciones para la fundición de materiales minerales
  - Instalaciones para la fabricación de productos cerámicos mediante horneado, en particular tejas, ladrillos, refractarios, azulejos, gres o productos cerámicos ornamentales o de uso doméstico
- Industrias químicas. Fabricación de productos químicos orgánicos e inorgánicos.
- Gestión de residuos
- Industria derivada de la madera
- Industria textil
- Industria del cuero
- Industria agroalimentaria y explotaciones ganaderas
- Consumo de disolventes orgánicos
- Industria del carbono
- Tratamiento de aguas
- Captura de CO<sub>2</sub>

Por ellos es imposible definir una composición típica de un agua industrial. Su caudal, composición y características no solamente varía de una industria a otra sino también dentro de un mismo tipo de actividad, por eso se necesita un estudio específico para cada caso. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales presentan contaminantes mucho más difíciles de eliminar, tratándose de compuestos orgánicos e inorgánicos que en ocasiones pueden ser peligrosos, tóxicos o bioacumulables y presentan un elevado riesgo para el dominio público hidráulico. Entre las sustancias presentes en las aguas residuales existen numerosos compuestos recalcitrantes o refractarios, que no es posible eliminar en una estación depuradora de aguas residuales estándar.

En nuestro país, se ha incrementado el uso de tratamientos especiales de las aguas residuales industriales con el objetivo de eliminar estos peligrosos contaminantes, entre los que cabe citar, tal y como recoge dicha ley:

- Contaminantes del agua: Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático. Compuestos organofosforados. Compuestos órgano- estánicos. sustancias y mezclas cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la reproducción en o por vía del medio acuático estén

demostradas. Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables. Cianuros. Metales y sus compuestos. Arsénico y sus compuestos. Biocidas y productos fitosanitarios. Materias en suspensión. Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos). Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO, DQO, etc.).

Además, a la vigilancia de los índices de contaminación convencionales (DBO, DQO, sólidos en suspensión, microorganismos patógenos, nutrientes), en los últimos años se ha incorporado el control de los citados contaminantes específicos por su elevada toxicidad, quedando establecidas las normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas (9).

Por otro lado, las empresas pertenecientes al sector manufacturero, deben disponer además de un permiso de vertido específico y todas sus aguas deben ser tratadas y saneadas antes de ser descargadas al alcantarillado, cumpliendo con la normativa establecida, entre otras, por la Ley 5/2002, de 3 de junio, sobre vertidos de aguas residuales industriales a los sistemas públicos de saneamiento, respetando los valores límite y los objetivos de calidad para los residuos de determinadas sustancias peligrosas (Directiva 86/280/CEE del Consejo del Marco del Agua).

### 1.1.2 Tratamiento de las aguas residuales industriales

Las aguas residuales procedentes tanto de núcleos urbanos como de polígonos industriales son conducidas mediante colectores, hasta las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) donde se someten a una serie de tratamientos con la finalidad de eliminar los contaminantes presentes en las mismas y prepararlas para que puedan ser, bien devueltas al medio, bien reutilizadas, por ejemplo, como aguas de riego. Los tratamientos a los que son sometidas las aguas dentro de una estación depuradora pueden ser (10-12):

- Tratamientos físicos: se basan en la aplicación de fenómenos físicos como son la fuerza gravitatoria, la centrífuga, la fuerza de retención o de cohesión.
- Tratamientos químicos: son aquellos en los que se utilizan reactivos químicos que reaccionen con los elementos contaminantes que se quieren eliminar.

- Tratamientos biológicos: en ellos intervienen ciertos tipos de bacterias y microorganismos, cuya función es nutrirse de las sustancias orgánicas biodegradables presentes en las aguas para después transformarlas en gases, que bien serán dispersados a la atmósfera o serán transformados en tejido celular biológico que más tarde sedimentará en un tanque destinado a la recogida de fangos.

En la figura 4 se recogen los diferentes tratamientos y etapas que tienen lugar en una estación depuradora de aguas residuales.

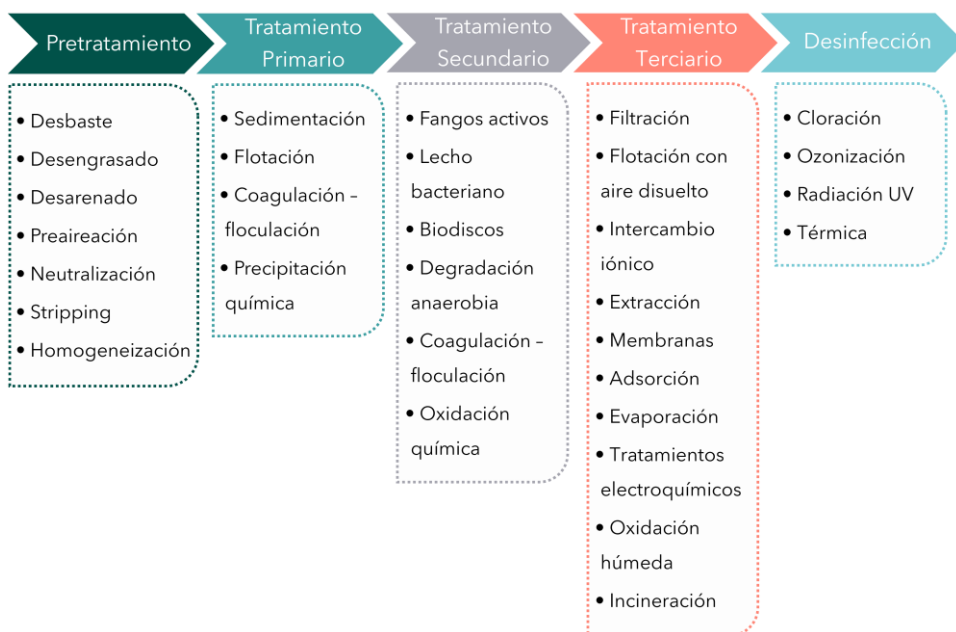


Figura 4. Esquema de las etapas de una estación depuradora de aguas residuales (13).

A continuación, se describe brevemente cada una de ellas, y algunas de las técnicas mayoritariamente utilizadas.

**Pretratamiento.** Permite eliminar los residuos de mayor tamaño de partícula, como pueden ser grasas flotantes, arenas y sólidos de mayor grosor. Para ello se utilizan algunas técnicas como:

- Desbaste: donde sólidos muy gruesos (piedras, troncos, plásticos, papeles, etc.) son retenidos con ayuda de un sistema de rejillas.
- Desarenado: técnica utilizada para eliminar las arenas presentes en las aguas, haciendo que se depositen en el fondo de un tanque por acción de la gravedad.

- Desengrase: eliminación de aceites, grasas y partículas de baja densidad mediante su concentración en la superficie del agua.
- Neutralización: consiste en la corrección del pH del agua residual. La actividad biológica óptima tiene lugar para valores de pH entre 5 y 8,5, por tanto, será necesario la adición de sustancias ácidas o básicas para encontrar esa neutralidad en caso de que el pH que presenta el agua a depurar sea excesivamente básico o ácido, respectivamente.

**Tratamiento primario.** En esta etapa del proceso tienen lugar diferentes tratamientos físicos con el objetivo de separar los sólidos que se encuentran en suspensión, haciendo que los más ligeros vayan a la superficie y los más pesados al fondo del tanque. Entre ellos se pueden destacar:

- Coagulación y flotación: se utiliza para eliminar las partículas coloidales. Su pequeño tamaño les proporciona una gran estabilidad colocándolas a lo largo de toda la superficie del agua. Para romper esa estabilidad y provocar su decantación se utiliza una sustancia conocida como coagulante, cuya función principal es la de eliminar la carga eléctrica que poseen dichas partículas, responsable de que se mantengan estables y flotando en superficie. Una vez eliminada su carga eléctrica, con ayuda de un floculante se consigue aglomerar o agrupar las partículas en flóculos, que finalmente se eliminan del agua por decantación o flotación.
- Sedimentación: nuevamente se utiliza la fuerza de la gravedad para lograr que las partículas de mayor tamaño presentes en las aguas se depositen en tanques conocidos como decantadores, los cuales son purgados de forma periódica.

**Tratamiento secundario.** Tras el tratamiento primario, las aguas son conducidas al reactor biológico donde tiene lugar una combinación de procesos aeróbicos (con aporte externo de oxígeno) y anaeróbicos en presencia de ciertos microorganismos (bacterias y protozoos), para los cuales los compuestos orgánicos sirven de alimento y con su digestión los transforman en compuestos más simples como nuevas bacterias, dióxido de carbono y agua, así como más materia viva. A medida que avanza el tratamiento, crece la población de microorganismos formando grandes masas de lodos que se van al fondo de la balsa y más tarde son separadas del agua clarificada por decantación. Algunas técnicas utilizadas en esta etapa del proceso y cuyo fundamento es el descrito son: fangos activados, lecho bacteriano u oxidación química, entre otros.

**Tratamiento terciario.** Transcurridas las dos etapas anteriores, y dependiendo del origen del agua residual, existe la posibilidad de que ciertos compuestos contaminantes y elementos patógenos, presenten resistencia a las técnicas anteriormente descritas, siguiendo presentes en el agua e inutilizándola para el consumo humano. Estos compuestos, que pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos, reciben la denominación de compuestos recalcitrantes o refractarios, y presentan un elevado riesgo para el dominio público hidráulico. Surge así la necesidad de mejorar el proceso de depuración con las diferentes técnicas utilizadas en la etapa conocida como tratamiento terciario, entre las cuales cabe destacar:

- Flotación con aire disuelto: con esta técnica se consiguen eliminar partículas en suspensión mediante la generación de burbujas de gas que atrapan dichas partículas y las elevan hasta la superficie del agua, facilitando después que éstas puedan ser eliminadas por flotación.
- Intercambio iónico: en esta operación se retienen los iones disueltos en el agua sobre la superficie de un material denominado intercambiador iónico, manteniéndolos temporalmente unidos a dicha superficie para ser cedidos posteriormente a una disolución en la que se encuentra presente un regenerador del intercambiador. Estos intercambiadores iónicos pueden ser de origen natural (zeolitas) o sintéticos (resinas de intercambio iónico). Estas últimas poseen claras ventajas: son muy estables químicamente, poseen una larga vida útil y se regeneran fácilmente.
- Membranas de filtración: operación consistente en hacer pasar el agua a través de membranas con un tamaño de poro determinado gracias a una diferencia de presión transmembrana, de modo que se retienen las partículas de contaminantes cuyo diámetro es superior al tamaño de poro. Según el tamaño de poro se distingue entre microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa.
- Procesos electroquímicos: en esta técnica se hace pasar una corriente eléctrica a través del agua (en la cual ha de estar presente un electrolito) provocando reacciones de oxidación-reducción en los electrodos utilizados a modo de ánodo y cátodo. El control del potencial en el electrodo permite seleccionar la reacción electroquímica dominante en función del contaminante que se quiera eliminar. En apartados posteriores se desarrollará esta técnica de manera más exhaustiva.

- Desinfección: última etapa del proceso de depuración de las aguas residuales, necesaria en el caso de que las aguas depuradas se quieran destinar al consumo humano, y que consiste en la destrucción o inactivación de microorganismos persistentes (bacterias, virus, protozoos...) causantes de enfermedades en las personas. Algunos de los tratamientos de desinfección utilizados son:
  - Cloración: consiste en la utilización de  $\text{Cl}_2$  como oxidante. Se trata de un tratamiento complejo en el cual es necesario controlar importantes variables como pueden ser la dosis de cloro correcta dependiendo del tipo de agua a tratar (breakpoint) o el tiempo de contacto con los compuestos a eliminar.
  - Ozonización: el oxidante que se utiliza en esta técnica es el ozono, el cual es el desinfectante natural más eficaz que se conoce. Diluido en agua tiene la capacidad de eliminar todo tipo de virus, bacterias (incluido el germen de la legionella), hongos, algas, quistes de parásitos, etc.
  - Irradiación ultravioleta: esta técnica consiste en la aplicación de luz ultravioleta sobre el agua. Su poder desinfectante reside en la capacidad de alterar el ADN y ARN de los microorganismos, impidiendo su proliferación y anulando su capacidad de infección del medio.

## 1.2 Electrooxidación

La electrooxidación es un proceso electroquímico de oxidación avanzada (de las siglas en inglés EAOP, Electrochemical Advanced Oxidation Process), perteneciente al grupo de los conocidos como tratamientos terciarios en una estación depuradora de aguas residuales. Durante las últimas décadas se ha posicionado como uno de los métodos más ampliamente utilizados para la depuración de aguas residuales industriales cuando entre sus componentes contaminantes existen los denominados contaminantes biorrefractarios o recalcitrantes, es decir, compuestos que no se han podido eliminar en ninguna de las etapas previas ni por ninguno de los otros métodos pertenecientes al conjunto de tratamientos terciarios, tratándose de compuestos orgánicos solubles, fenoles y polifenoles, herbicidas y fungicidas, colorantes y compuestos odoríferos, así como otros micro contaminantes (14).

Tras el proceso de electrooxidación, el cual se puede representar de forma general conforme se muestra en la figura 5, el agua vuelve a ser transparente, incolora e inodora pudiendo ser utilizada nuevamente para cualquier aplicación o uso. Esta técnica consiste en la degradación total o parcial de compuestos persistentes mediante la aplicación de un campo eléctrico entre un ánodo y un cátodo de modo que se inducen reacciones redox que degradan los contaminantes. Como resultado, se acelera la transformación de los compuestos orgánicos en otros más simples hasta llegar a  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , la cual tiene lugar por acción de varios mecanismos de reacción.

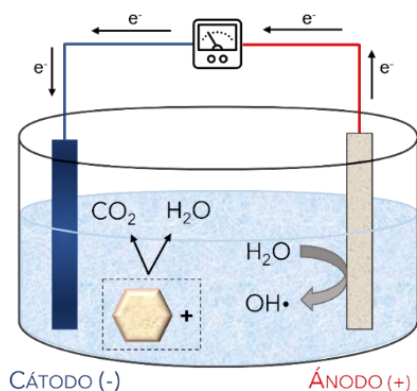


Figura 5. Esquema general del proceso de oxidación electroquímica.

Se dice que la oxidación de la materia recalcitrante es total cuando se consigue la mineralización completa de todos los compuestos contaminantes en  $\text{CO}_2$ , agua e iones inorgánicos y parcial cuando solo se consigue convertirlos a otros compuestos más fácilmente biodegradables. Del mismo modo se puede diferenciar entre oxidación directa e indirecta (15):

**Oxidación directa:** la transferencia de electrones ocurre en la superficie del electrodo sin la participación de otras sustancias, y es ahí donde se produce la oxidación de los contaminantes.

**Oxidación indirecta:** la oxidación de los contaminantes orgánicos tiene lugar por la producción de oxidantes en la superficie del ánodo que se quedan en el medio y actúan como intermediarios para el transporte de electrones entre el electrodo y el compuesto orgánico. Algunos de los intermediarios más habituales son, entre otros, el ozono, los radicales hidroxilos y los peróxidos e hipocloritos.

La principal ventaja que ofrece este método es su baja incidencia medioambiental, ya que el electrón se considera un reactivo limpio, aunque



cabe mencionar también su alta eficiencia energética, la facilidad para automatizar el proceso así como para manejar el equipo al tratarse de un montaje sencillo, su seguridad desde el punto de vista de las condiciones necesarias para llevarlo a cabo (temperatura y presión ambiente) y además su versatilidad, ya que con este proceso se pueden tratar efluentes cuya demanda química de oxígeno (DQO) se encuentre en el rango 0,01 - 100 g/L (Figura 6) (16).

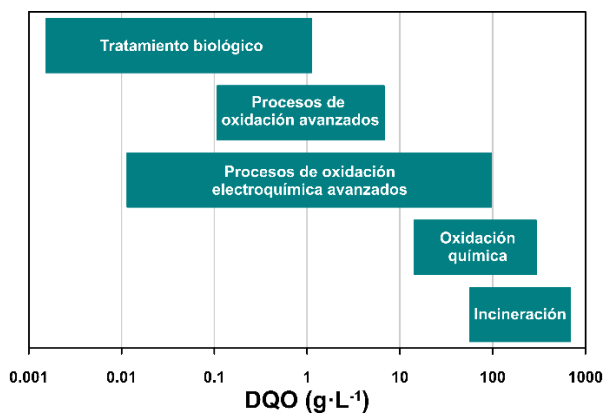


Figura 6. Uso de tecnologías de tratamiento de agua en función de la cantidad de carga orgánica. Gráfico adaptado de (17).

El principal problema que presenta este método es su elevado coste operacional, relacionado principalmente con el suministro eléctrico y con el material empleado en los electrodos, aunque cabe mencionar también la dificultad de tratamiento de algunas aguas residuales por su baja conductancia, y la corta vida útil del electrodo, cuya pérdida de actividad depende tanto de la concentración y naturaleza de los contaminantes, como del material utilizado para su fabricación.

Por ello, los investigadores trabajan desde hace años, en aumentar la eficiencia del proceso, así como en desarrollar nuevos materiales para la fabricación de ánodos más eficientes, más estables y con mayor actividad electrocatalítica que permitan reducir los costes operativos y de capital.

Los ánodos para electrooxidación se pueden clasificar, como ánodos activos o inactivos dependiendo de la tendencia que presente su superficie a reaccionar química o físicamente durante el proceso (18-20). Los diferentes estudios realizados hasta la fecha muestran una mayor eficiencia del proceso cuando se utilizan ánodos inactivos, con una conversión prácticamente total de la materia orgánica en dióxido de carbono. Mientras que, al utilizar ánodos activos, la eficiencia del proceso disminuye debido a que su mecanismo de actuación

deriva en la formación de polímeros que acaban desactivando su superficie. A continuación, se describen las reacciones que tienen lugar en el proceso de electrooxidación (Figura 7), teniendo en cuenta ambos tipos de electrodos.

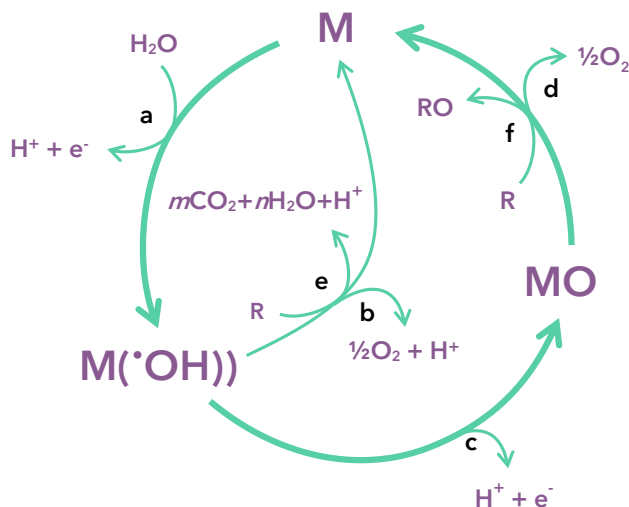


Figura 7. Esquema del mecanismo de la electrooxidación y evolución del oxígeno para ánodos inactivos (reacciones a, b y e) y ánodos activos (reacciones a, c, d y f). a) Formación de radical hidroxilo, OH<sup>•</sup>. b) evolución del oxígeno por electrooxidación del radical hidroxilo. c) formación del óxido metálico superior, MO. d) evolución del oxígeno por descomposición química del óxido metálico superior. e) combustión electroquímica del compuesto orgánico (R) por acción del radical hidroxilo. f) conversión electroquímica del compuesto orgánico (R) por medio del óxido metálico superior. Fuente original: Christos Comninellis-1994 (21).

En general, la oxidación de los compuestos refractarios puede tener lugar sobre la superficie del electrodo (oxidación directa), sin embargo, los estudios muestran como la mayor parte de la oxidación tiene lugar a través de radicales hidroxilos (oxidación indirecta), ya sea porque la descarga de agua produce estos radicales en la superficie del electrodo (Ec.1) y/o por oxidación directa de los iones hidroxilo (Ec.2).



Cuando se trata de **electrodos activos** se produce la quimisorción de los radicales hidroxilos en la superficie del electrodo, es decir, se produce una reacción química entre los sitios activos de su superficie (M) y los radicales hidroxilos (OH<sup>•</sup>), transformándose en sitios con un estado de oxidación más alto

(MO), (Ec.3). En presencia de compuestos orgánicos (R), tiene lugar la reacción química de éstos con los sitios MO, principalmente por transferencia de oxígeno, produciendo su oxidación, volviendo la superficie del electrodo a su estado de oxidación inicial (Ec.4).

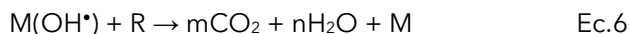


Por ello, para elaborar este tipo de electrodos se suelen utilizar metales nobles. Entre los más utilizados se encuentran los electrodos metálicos de Pt e IrO<sub>2</sub> (22,23).

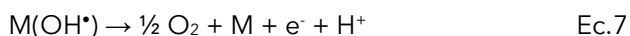
Sin embargo, cuando se trata de **electrodos inactivos**, no se produce ninguna reacción química con la superficie del electrodo, los sitios activos de la superficie de éstos no reaccionan con los radicales hidroxilos generados. Su composición química permanece invariable durante el proceso de electrooxidación (Ec.5).



La oxidación de los compuestos orgánicos tiene lugar por la acción directa de los radicales hidroxilos, adsorbidos físicamente a la superficie del electrodo (Ec.6)



produciéndose la evolución del oxígeno, bien por oxidación electroquímica de los OH (Ec.7), bien por descomposición química del oxígeno presente en los sitios MO (Ec.8).



Por ello, en los procesos de electrooxidación avanzada se utilizan electrodos inactivos, porque la producción de radicales hidroxilos facilita la oxidación de compuestos en sistemas acuosos. Hasta el momento, aquellos que han presentado mayor grado de eficacia son los formados por: SnO<sub>2</sub> dopado, PbO<sub>2</sub> dopado, TiO<sub>2</sub> dopado, TiO<sub>2</sub> subestequiométrico (Ebonex®) y electrodos de base silicio con recubrimiento de película delgada de diamante dopado con boro (BDD, boron doped diamond) (24,25).

De entre todos los ánodos estudiados en los últimos años, los electrodos BDD han sido objeto de numerosos trabajos de investigación (26-29). Su superficie

inerte presenta una muy baja absorción de radicales hidroxilos, lo cual se traduce en una elevada capacidad de degradación de compuestos orgánicos de diversa índole (ácidos carboxílicos, cianuros, herbicidas, fármacos, naftol, compuestos fenólicos, tensoactivos, etc) presentes en aguas residuales industriales. Además, presentan una excelente resistencia a la corrosión, estabilidad mecánica, buena vida útil y un sobrepotencial de evolución de oxígeno elevado (30-32), propiedades que contribuyen a una elevada tasa de degradación de compuestos.

El único inconveniente que presentan estos ánodos es el elevado coste de los elementos que los componen, de ahí que numerosos autores sigan estudiando actualmente la viabilidad de materiales alternativos para sintetizar electrodos inactivos y estables aptos para su aplicación en procesos de electrooxidación de aguas residuales industriales.

### 1.2.1 Electroodos cerámicos comerciales

En la actualidad están disponibles comercialmente algunos electrodos basados en cerámicas conductoras, cuya funcionalidad en procesos de oxidación electroquímicos ha sido validada por diversos autores (citados en la siguiente clasificación) y su uso se ha extendido en los últimos años. Se trata de electrodos que poseen suficiente conductividad eléctrica, baja sensibilidad al entorno oxidante y con capacidad para mejorar su actividad a través de la modificación de su superficie mediante deposición de nanopartículas o finas capas de catalizadores que faciliten las reacciones de oxidación de los contaminantes. Los más extendidos se describen en los siguientes párrafos:

#### Electrodos de óxido de titanio, $Ti_nO_{2n-1}$ (donde $n = 4 - 10$ )

Conocidos comercialmente bajo la denominación Ebonex®. Presentan una elevada conductividad, buena resistencia a la corrosión, buena vida útil y estabilidad electroquímica en un amplio intervalo de potencial. Entre ellos destaca la composición aproximada  $Ti_4O_7$ , que, al presentar mayor conductividad, ha sido ampliamente estudiada como ánodo en numerosos procesos, como la oxidación de tricloroetileno o de diferentes colorantes orgánicos (33,34). Pero, desde el punto de vista de su síntesis, es difícil obtener un producto con una relación Ti/O prefijada (35). Por otro lado, en determinadas condiciones de trabajo, el material tiende a oxidarse hacia fases con menor conductividad perdiendo actividad, sobre todo cuando se trata de soluciones con aniones sulfato (36,37). A pesar de estos inconvenientes, este material ha sido investigado en diversas aplicaciones electroquímicas, como por ejemplo la preparación de electrodos para electrólisis de agua con

membranas poliméricas, donde se han descrito electrodos mixtos de  $\text{TiO}_{2-x}$  metalizados con aleaciones Pt-Fe y Pt-Co o recubiertos con nanopartículas de Ir (38-40).

#### Óxido de estaño dopado con indio (del inglés ITO, Indium doped Tin Oxide)

Es un material con múltiples aplicaciones, como electrodos transparentes o componentes de células solares, aunque en la práctica, la escasez de indio limita bastante su uso. En el caso de la oxidación de compuestos orgánicos, se han descrito electrodos de ITO modificados superficialmente con una capa de nanopartículas de oro para la oxidación de la glucosa (41), o del formaldehído con la aplicación de una capa de nanopartículas de Pt (42) o Ni (43). Pero en general, suelen ser lo menos habituales.

#### Óxido de estaño dopado con flúor (del inglés FTO, Fluor doped Tin Oxide)

Es otro material ampliamente investigado debido a que reúne gran parte de los requisitos deseables para un electrodo (44). Sin embargo, en la mayoría de las aplicaciones descritas, el electrodo se configura como una fina capa sobre un sustrato no conductor, y opcionalmente se le aplica una capa adicional para modificar su actividad. Como ejemplos se pueden citar la deposición de una capa de  $\text{WO}_3$  sobre este tipo de electrodos para obtener componentes de células fotoelectroquímicas (45). También se han descrito aplicaciones analíticas de los electrodos de FTO, tanto por sí mismos como modificados superficialmente con una capa de  $\text{TiO}_2$ , que a su vez alberga nanopartículas de oro, para la detección de 2-mercapto-1-metilimidazol (46,47).

A pesar de la variedad de aplicaciones en las que han sido validados, la característica común en todos los electrodos comerciales es que su mayor nivel de actividad electroquímica se obtiene mediante la deposición de finas capas de nanopartículas de metales como el platino, el níquel o el oro sobre sustratos poco o, en ocasiones, nada conductores. Estos elementos no solo se caracterizan por su elevado coste, como es el caso del platino o el oro, sino que, además, su procesado requiere en algunos casos de técnicas relativamente complejas, sobre todo en el caso de los electrodos basados en  $\text{TiO}_{2-x}$ .

Por ello, resulta muy interesante analizar materiales cerámicos alternativos, capaces de ofrecer prestaciones similares a las de los electrodos anteriormente descritos, y a ser posible, con un coste menor.

Siguiendo esta línea, en las últimas décadas se han investigado, con diferente grado de intensidad, algunas opciones que constituyen el punto de partida del presente trabajo de investigación, y que se describen en el siguiente apartado.

### 1.2.2 Electrodo cerámicos alternativos

A la hora de sintetizar electrodos cerámicos que supongan una alternativa clara a los habituales electrodos metálico-cerámicos, es de suma importancia una buena elección de las materias primas, tanto las que compondrán la estructura principal del electrodo como de los elementos dopantes, puesto que de ello dependerá que los electrodos finalmente obtenidos, presenten las propiedades requeridas para poder ser utilizado como ánodo en procesos de electrooxidación (26):

- Buena estabilidad físico - química
- Resistencia a la corrosión
- Elevada conductividad eléctrica
- Bajo coste
- Amplio período de vida útil
- Alta actividad catalítica y selectividad

De una exhaustiva revisión bibliográfica, se dedujo que una de las opciones más directas podía consistir en utilizar  $\text{SnO}_2$  como sustrato principal y elementos más económicos que el indio o los metales nobles como dopantes, siendo el Sb uno de los más estudiados aunque no el único posible, de hecho Batzill et al. (48), recopiló en su revisión trece elementos no preciosos que, además del flúor, se ensayaron como dopantes para incrementar la conductividad del óxido de estaño aunque no todos alcanzaron el mismo nivel de desarrollo: Mo, V, Al, Ta, Nb, Ge, Cr, Bi, Ga, Li, Ce, La e Y.

Las referencias disponibles indican también que el  $\text{SnO}_2$  dopado se ha ensayado en numerosas ocasiones como recubrimiento de otro electrodo para modificar su actividad catalítica, pudiéndose citar los siguientes casos:

- $\text{SnO}_2$  dopado con Pt para generar un recubrimiento sobre un electrodo capaz de oxidar el metanol (49).
- Recubrimiento de  $(\text{Sb,Ce})\text{SnO}_2$  sobre un electrodo de titanio, con buena actividad en la degradación electroquímica del colorante Naranja II (50).
- Electrodo con núcleo de titanio recubierto por dos capas, una de  $(\text{Pr,Sb})\text{SnO}_2$  y otra de  $\text{PbO}_2$ , con un buen comportamiento en la oxidación del fenol (51).

- Electrodo con núcleo de titanio pero utilizando (Bi,Sb)SnO<sub>2</sub> en lugar de (Pr,Sb)SnO<sub>2</sub> como recubrimiento, aunque en este caso no se ha descrito su actividad electro oxidativa (52).

Otra prometedora opción podría consistir en la formulación de electrodos de óxido de zinc (ZnO), ya que se han descrito diferentes combinaciones con buenos resultados y en alguna ocasión bastante económica. La más simple consiste en utilizar óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como dopante del ZnO, pudiendo sintetizar los electrodos en condiciones relativamente asequibles. Como ejemplos de esta composición se pueden citar las siguientes aplicaciones:

- Los conocidos como "blancos para sputtering" (blancos para pulverización catódica) de (Al)ZnO sintetizados por reacción y sinterización simultáneas de una mezcla 95% ZnO y 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales poseen una baja resistividad eléctrica (0,1 Ω·cm) (53), que además es posible reducir hasta valores próximos a 2·10<sup>-4</sup> Ω·cm empleando una atmósfera controlada de Ar y CO durante la sinterización(51).
- Un electrodo de ZnO dopado con Co, Nb, Y y Bi obtenido por coprecipitación química, que fue ensayado como componente del ánodo en una batería de Ni/Zn (54).
- Un material similar al anterior, sintetizado paralelamente por Zhang et al. (55) por reacción en estado sólido, y ensayado para la misma aplicación.

Por último, aunque en este caso se trata de una opción menos analizada, se podrían sintetizar electrodos utilizando WO<sub>3</sub> como material principal, ya que posee buenas propiedades electrocatalíticas y una conductividad eléctrica que aumenta con la deficiencia de oxígeno. Ejemplos destacables extraídos de la bibliografía son:

- Aplicación de WO<sub>3-x</sub> como contraelectrodo en células solares sensibilizadas con colorante (56).
- La deposición de finas capas de WO<sub>3</sub> dopadas con Pt, Sn o Ru, sobre un electrodo de Ti capaces de oxidar compuestos orgánicos como los ácidos fórmico y oxálico (57).
- Electrodo de grafito recubierto de nano barras de WO<sub>3</sub> dopadas con Pt, utilizado como ánodo para la oxidación de metanol (58).

A pesar de la amplia variedad de aplicaciones contempladas en la bibliografía y la validación de estos materiales por diferentes autores, no hay referencias que describan electrodos cuyo núcleo principal se base en estos óxidos cerámicos.

En consecuencia, en este trabajo de investigación se presentan dos sistemas alternativos para sintetizar electrodos cerámicos aptos para procesos de electrooxidación de aguas residuales industriales. El primero, y que a priori aparentaba ser más prometedor, se basa en electrodos con núcleo de ZnO dopado con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El segundo, se basa en electrodos constituidos principalmente por  $\text{SnO}_2$  dopado con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , a cuya composición se le puede adicionar CuO como ayuda de sinterización y coque de petróleo como generador de poros para controlar su microestructura.

### 1.3 Métodos de síntesis de los electrodos cerámicos comerciales

Respecto a los métodos de síntesis de los electrodos cerámicos utilizados actualmente, es importante destacar que, en todos los casos estudiados en los últimos años, ha sido necesario emplear técnicas de procesados que requieren, no solo de equipamiento con características especiales sino de, en ocasiones, tiempos largos de elaboración.

A continuación, se describen las técnicas de síntesis más utilizadas en las últimas décadas para obtener electrodos con los recubrimientos cerámicos descritos anteriormente.

- **Coprecipitación química:** consiste en la formación de un compuesto sólido no soluble, llamado precipitado, producido al mezclar dos disoluciones diferentes, cada una de las cuales aportará un ion a dicho precipitado. Normalmente, se parte de una disolución que contiene el elemento principal, según los casos descritos correspondería al estaño, y una segunda disolución donde se encuentran los iones de los elementos dopantes, cobalto, niobio, cerio, antimonio, etc, a la cual se le añade ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para aumentar la solubilidad de las sales. A continuación, la solución que contiene los elementos dopantes se añade a la disolución principal mientras se agita. Una vez mezcladas, se añade una solución acuosa básica, normalmente  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para aumentar el pH de la solución a 7. Para asegurar la finalización de las reacciones (hidrólisis y condensación), el sistema se agita continuamente durante 24 horas. Se filtran los precipitados, se lavan con agua fría desionizada y se secan en estufa a baja temperatura durante 24-48h. El polvo sintetizado se calcina y, por último, se molutura en húmedo para romper los posibles aglomerados y obtener así un polvo con un tamaño de partícula nanométrico (59,60).



- **Técnicas de deposición química en fase vapor** (del inglés CVD, *Chemical Vapor Deposition*). Se trata de una tecnología de recubrimiento para la deposición de material sobre un sustrato. En una atmósfera protectora, se evapora o genera un compuesto químico en forma gaseosa lejos del componente que se va a recubrir. Un gas portador, sensible a la oxidación, transporta el vapor hasta el sustrato. El compuesto químico se libera al descomponerse por aumento de temperatura o por un cambio en el equilibrio de la reacción química cuando el sustrato lo absorbe sobre su superficie creando un delgado recubrimiento (61). Las principales ventajas de los recubrimientos obtenidos mediante este método de síntesis son entre otras, que pueden ser depositados sobre una amplia variedad de sustratos (cerámica, vidrio, metales/aleaciones), pueden soportar variaciones extremas de temperatura o pueden obtenerse propiedades especiales de los mismos (resistencia al desgaste, alta lubricidad, resistencia a la corrosión, resistencia al ensuciamiento, etc) optimizando el gas precursor. Sin embargo, el elevado coste energético necesario para llevar a cabo el proceso (tiene lugar a temperaturas muy elevadas), la complejidad del equipamiento necesario para llevarlo a cabo o la lenta velocidad de producción de recubrimientos, hacen que esta técnica incremente significativamente el coste de los electrodos.
- **Pulverización catódica** (en inglés, *Sputtering*). Es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material (conocido como blanco) mediante el bombardeo de éste por iones energéticos que se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. El material del blanco es transportado hasta el sustrato donde se formará una película o recubrimiento, cuya composición será una réplica del blanco. Esta técnica tiene la capacidad de depositar películas de metales puros, aislantes, aleaciones y compuestos utilizando descargas de gases nobles. La calidad del recubrimiento suele ser mayor a la obtenida por deposición química en fase vapor y permite un mayor control de los parámetros de deposición, como puede ser el espesor de la capa depositada. Pero no todo son ventajas ya que, se necesitan presiones de trabajo más elevadas que en el caso de la evaporación, lo que conlleva a una mayor contaminación a menos que se utilicen gases y blancos ultra limpios (más caros). Por otro lado, el bombardeo de iones o los rayos UV generados por el plasma pueden llegar a provocar daños en el sustrato y existe una relación directa entre la tasa de deposición y la naturaleza del material original, de manera que en ciertos casos, por ejemplo los materiales orgánicos, se produce un elevado porcentaje de degradación debido al mismo bombardeo iónico (62,63).

- **Método sol-gel.** Éste se define como un método para sintetizar materiales cerámicos avanzados con una fase intermedia, incluyendo un estado sol (dispersión o suspensión de partículas coloidales discretas (1-100 nm) en una fase líquida, comúnmente agua o una mezcla hidroalcohólica) o gel (red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas sólidas en un medio líquido). Con este método se pueden obtener materiales mediante dos vías: la ruta coloidal y la ruta de los alcóxidos.
  - La ruta coloidal se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas con iones alcalinos y/o alcalinotérreos en un medio líquido (sol). La desestabilización del sol por adición de un electrolito provoca la formación de un gel que se seca lentamente, y posteriormente se trata a temperaturas entre 1000 y 1400 °C generando el producto final.
  - La ruta de los alcóxidos es la más utilizada y consiste en la preparación de soles a partir de disoluciones, acuosas o hidroalcohólicas, de compuestos metalorgánicos (frecuentemente alcóxidos) por hidrólisis y policondensación de estos. Los alcóxidos se disuelven generalmente en un alcohol y, tras la adición de agua, comienza la hidrólisis de los precursores. Las reacciones de condensación de las especies hidrolizadas conducen a la formación de cadenas poliméricas que al evolucionar forman el gel. Finalmente se elimina el solvente, por evaporación en condiciones ambientales (xerogeles) o en condiciones supercríticas (aerogeles). Durante la conversión de sol a gel es cuando se pueden obtener recubrimientos, fibras a partir de hilado u obtener polvos. En la mayoría de los casos el producto final se obtiene a partir del tratamiento del gel a temperaturas relativamente bajas, en el intervalo de 400- 1000 °C.

Algunas de las ventajas del método sol-gel son, la elevada pureza y homogeneidad de los materiales sintetizados, la reproducibilidad y control del método en sí, la minimización de la contaminación ambiental, el consumo energético al tener lugar el proceso a temperaturas inferiores a los 1000 °C y la obtención productos especiales como películas y recubrimientos a escala nanométrica. Sin embargo, también presenta ciertas desventajas, aunque probablemente la más destacable sea el elevado coste de las materias primas de partida, sobre todo los materiales precursores (alcóxidos)(64,65).

- **Prensado isostático en caliente o por corriente eléctrica pulsada.** El proceso de prensado isostático en caliente (en inglés HIP, *Hot Isostatic Pressing*) consiste en la aplicación simultánea de calor y presión sobre un lecho de polvo en el interior de un molde metálico, en una atmósfera de gas inerte, con el objetivo de eliminar las microporosidades del material al combinar su deformación plástica con los fenómenos de difusión. El calentamiento del molde que contiene el polvo a prensar tiene lugar por radiación mediante elementos de calentamiento externos y por convección por la atmósfera inerte, con una velocidad de calentamiento que, por lo general, suele ser baja ( $80\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A partir de los fundamentos de esta tecnología de prensado en caliente, surgió en la década de los 2000-10, el método de sinterización por corriente eléctrica pulsada (en inglés FAST, *Field Activated Sintering Technology*), que es similar al prensado isostático en caliente en el sentido de que el polvo se carga en un molde de grafito y se aplica una presión uniaxial durante la sinterización, pero que implica la aplicación de una corriente eléctrica pulsada. En este método, el molde de grafito y/o la probeta (en el caso de materiales conductores) actúan como elementos calefactores por efecto Joule, y el hecho de que la corriente eléctrica se transmiten a todo el conjunto en cuestión de segundos, aumenta la velocidad de calentamiento hasta los  $1000^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Las principales ventajas tecnológicas y económicas que ofrece este método son, la consolidación de polvos difíciles de sinterizar por medios convencionales, la reducción del tiempo de procesado al sinterizar el material con un menor número de etapas, la eliminación de aditivos de sinterización y la capacidad de obtener geometrías complejas casi perfectas. Probablemente todo ello ha hecho que se posicione como uno de los métodos más utilizados para síntesis de electrodos cerámicos para procesos de electrooxidación (66-68).

Como novedad, en este trabajo se propone la síntesis de electrodos cerámicos utilizando las técnicas propias del proceso tradicional cerámico, dada la simplicidad de procesado que presenta frente a todos los métodos anteriormente descritos, es bastante probable que se puedan reducir los costes asociados al mismo, así como facilitar el escalado del método de procesado a nivel industrial.





# 2

## Objetivo



Este proyecto surge con el objetivo de contribuir a la eliminación de los contaminantes orgánicos recalcitrantes y emergentes presentes en las aguas residuales industriales. Si bien en las últimas décadas, la electrooxidación se ha posicionado como una de las técnicas de depuración más efectivas, resulta imprescindible disponer de electrodos estables en medio oxidante, con suficiente capacidad catalítica durante toda su vida útil y a ser posible, económicos. Ahora bien, el abanico de contaminantes a eliminar es tan amplio, que es bastante probable que un único electrodo no sea capaz de actuar eficazmente sobre todos ellos.

Bajo esta premisa se incorporan al mercado electrodos cerámicos sintetizados a partir de óxido de titanio, denominados comercialmente Ebonex®, así como electrodos de óxido de estaño dopado con indio (ITO, Indium Tin Oxide) o con flúor (FTO, Fluor Tin Oxide). Pero, una de las características comunes es su elevado coste, debido tanto a las técnicas empleadas para su procesado, como a la incorporación de elementos muy escasos.

El objetivo principal de este trabajo consiste en sintetizar electrodos de base cerámica, con prestaciones similares a los electrodos utilizados actualmente en los procesos de electrooxidación, pero reduciendo de manera notable su coste. Para ello:

- Se han seleccionado unas materias primas, tanto óxidos cerámicos como aditivos necesarios, que además de proporcionar electrodos con adecuadas propiedades físicas y electroquímicas para la aplicación a la van destinados, fueran abundantes y con un coste significativamente inferior a los mencionados anteriormente.
- Se ha optado por unas técnicas de procesado fácilmente transferibles a la industria.

Es en este último punto reside la novedad de este trabajo de investigación, ya que se han empleado las técnicas de procesado propias del método cerámico tradicional para sintetizar unos electrodos cerámicos alternativos con buenas prestaciones y una mejorada relación vida útil/coste.

Para obtener electrodos cerámicos con geometría tridimensional y unas dimensiones concretas (especificadas por el equipo de trabajo responsable de la validación electroquímica de los mismos, UPV), fue necesario adaptar cada una de las etapas proceso de síntesis.







3

Plan de trabajo



Para llevar a cabo el objetivo propuesto en este trabajo de investigación, se decidió abordar dos líneas de investigación en paralelo.

La primera de ellas consistió en sintetizar electrodos de ZnO dopado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ya que según describía la bibliografía, esta combinación había dado buenos resultados en algunas aplicaciones como por ejemplo la síntesis de películas de ZnO:Al altamente transparentes y conductoras sobre sustrato de vidrio utilizadas en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (OLED's, Organic Light-Emitting Diodes).

En esta ocasión, el reto residía en el empleo del método tradicional cerámico para sintetizar cuerpos cerámicos densos a partir de esta composición, con las propiedades fisicoquímicas necesarias para ser empleados como electrodos en procesos de electrooxidación: estabilidad, resistencia mecánica, homogeneidad microestructural y buena conductividad eléctrica.

De este primer estudio deriva el **primero de los artículos** presentados en esta tesis doctoral *"Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode"*.

La segunda línea de investigación consistió en utilizar SnO<sub>2</sub> como material base para los electrodos. Las referencias disponibles indicaban que el óxido de estaño dopado se había ensayado mayoritariamente como recubrimiento de otro electrodo para modificar su actividad catalítica durante la electrooxidación, pero hasta el momento no se habían investigado las propiedades de electrodos constituidos únicamente por dicha sustancia, de ahí la novedad de esta investigación.

Tratándose de un material semiconductor, fue necesaria la introducción de un dopante en la composición del electrodo para mejorar su conductividad eléctrica, el material escogido para ello fue el Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De manera similar a lo que ocurre con algunas cerámicas covalentes sin oxígeno, la sinterización del óxido de estaño está controlada por un mecanismo de transferencia de materia superficial, es decir, es posible sintetizar electrodos de SnO<sub>2</sub>, pero, como no densifica durante la sinterización, los cuerpos cerámicos carecen de resistencia mecánica y eso dificulta en gran medida su manejo y montaje en los reactores electroquímicos. Por ello es necesario introducir en la composición un "sintering aid", es decir, un ayudante de la sinterización.

Se estudió así, la influencia de tres óxidos diferentes sobre la densificación del óxido de estaño, el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, el Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el CuO, dando como resultado tres nuevas publicaciones en revistas indexadas: el **Artículo 2**, *"Study of lithium carbonate*

*as sintering aid for tin oxide densification trough experimental design: main variables and microstructure changes”*; el Artículo 3, *“Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide”* y el Artículo 4, *“CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes”*, respectivamente.

De entre ellos, los mejores resultados se obtuvieron con los electrodos aditivados con CuO, por lo que fueron los escogidos para proseguir con la caracterización electroquímica y su validación en la degradación de compuestos orgánicos en procesos de electrooxidación, competencia del grupo de investigación de la UPV participante en este proyecto de investigación.

Aunque los primeros resultados fueron satisfactorios, siendo prueba de ello las publicaciones científicas recopiladas en el apartado número 9 de esta memoria, a petición del grupo de investigadores de la UPV, los electrodos fueron modificados para aumentar su superficie específica. En tal sentido, fue necesario incorporar un generador de poros en la composición. Se estudió la influencia sobre las principales propiedades físicas de los electrodos (densificación, distribución microestructural y de tamaño de poro y conductividad eléctrica) de un total de cinco generadores de poro diferentes. Los resultados obtenidos constituyen la última de las publicaciones científicas que componen este trabajo de tesis doctoral, **Artículo 5, “Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes”**.

La figura 8 recoge, a modo de esquema, la estructura de la investigación.

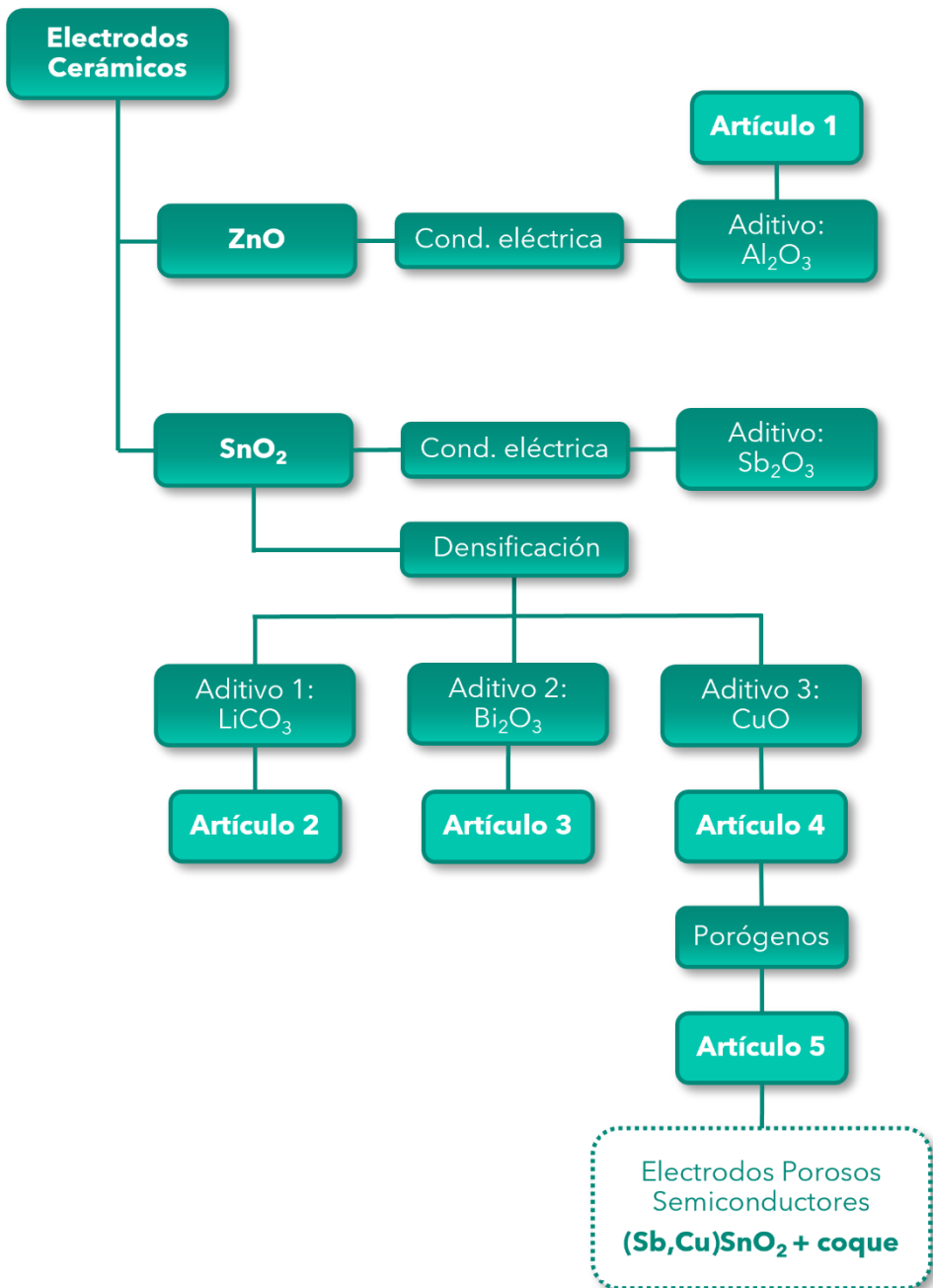
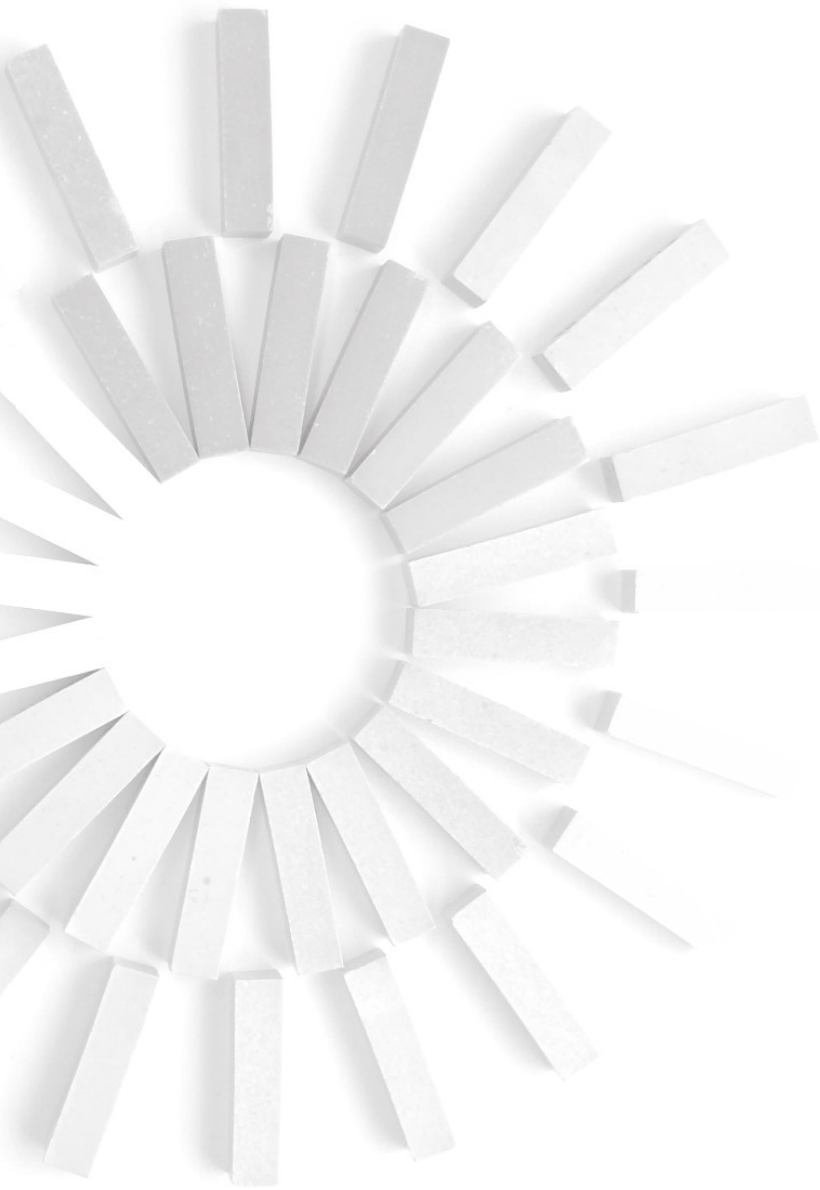


Figura 8. Estructura de la investigación.





# 4

## Materiales y Metodología





## 4.1 Materiales

Tal y como se comentó en apartados anteriores, los materiales seleccionados como materia prima principal para formar la estructura de los electrodos cerámicos alternativos fueron, por una parte, el óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y por otra, el óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), siendo ambos materiales considerados semiconductores extrínsecos.

Un semiconductor es un material con una conductividad eléctrica intermedia entre la de un metal (cobre, oro, etc) y un aislante (vidrio), mientras que un semiconductor extrínseco es el resultado de modificar la estructura de un semiconductor primitivo mediante la incorporación de átomos de otros elementos, a fin de que éste pierda su pureza y gane en conductividad. Este proceso de impurificación se conoce como "dopaje", y los elementos dopantes, responsables de modificar la conductividad del material original, se clasifican como donantes o aceptores, dependiendo de si el grupo de elementos de la tabla periódica al que pertenecen es superior o inferior al del elemento principal. Los semiconductores resultantes del proceso de dopado se denominan, respectivamente, semiconductores tipo n o tipo p.

Para definir de una manera más clara estos conceptos se ha incluido, a modo de ejemplo, una representación gráfica del dopado de silicio con antimonio y aluminio (Figura 9 Y Figura 10), de manera que los dos tipos de semiconductores nombrados se podrían describir del siguiente modo:

- **Semiconductores tipo n:** son aquellos materiales cuya estructura ha sido dopada con átomos donadores de electrones, es decir, con elementos pertenecientes a un grupo superior al del material original.

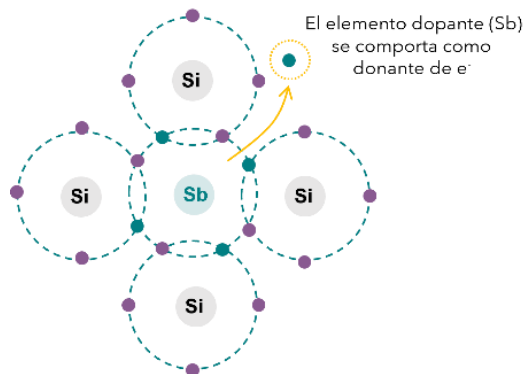


Figura 9. Semiconductores tipo n, esquema.

En el caso del ejemplo, al ser el silicio un elemento tetravalente, serán los elementos del grupo V, con cinco electrones de valencia, los que actuarían como donantes de electrones. Esto significa que la adición de antimonio al cristal de silicio contribuye a la formación de electrones libres, que, al moverse libremente por el cristal, aumentan en gran medida su conductividad.

- **Semiconductores tipo p:** son aquellos materiales cuya estructura ha sido dopada con átomos aceptores de electrones. Cuando un átomo aceptor reemplaza un átomo de la estructura del material principal, se crea un estado vacante o hueco de electrones. Estas vacantes facilitan el movimiento de los electrones y, por ende, la conductividad eléctrica del material.

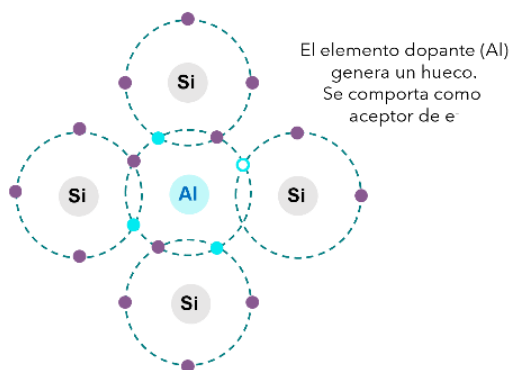


Figura 10. Semiconductores tipo p, esquema.

En el caso del ejemplo, son los elementos pertenecientes al grupo III (habitualmente el boro (B), el indio (I), el galio (Ga) y el aluminio (Al)) los que actúan como generadores de vacantes en el cristal de silicio. Al aportar solamente tres electrones, no se pueden formar los cuatro enlaces covalentes con los cuatro electrones de valencia del silicio, de manera que se genera una vacante. Estas vacantes contribuyen a un aumento de la conductividad eléctrica del material.

A continuación, se incluye una tabla que recoge la totalidad de materias primas utilizadas en la síntesis de los electrodos cerámicos, agrupadas para cada una de las composiciones de trabajo (Tabla 1). Se indica el material principal en cada caso, así como los aditivos empleados para la mejora de las propiedades físico-electroquímicas.

Tabla 1. Materias primas utilizadas en la síntesis de electrodos cerámicos.

	Materia Prima		Ref. comercial	Proveedor
Electrodos de ZnO dopado	Principal	ZnO	-	Panreac Química SLU
	Aditivos	AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> micrométrica	AR12-B5	Pechiney SA
		AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nanométrica	Aeroxide®	Evonik
		AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coloidal Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	- -	Alfa Aesar Panreac Química SLU
Electrodos de SnO <sub>2</sub> dopado	Principal	SnO <sub>2</sub>	-	Quimialmel SA
	Aditivos	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	Alfa Aesar
		CuO	-	Panreac Química
		Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Panreac Química
		Bi <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	Fluka AG
	Agentes porógenos	Almidón de patata	-	Roquete Freres
		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	Sigma Aldrich
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		-	Panreac Química SLU	
Urea		-	Panreac Química SLU	
	Coque de petróleo	-	BP España	
	Ligante (común)	Polivinil alcohol	Mowiol 4-88	Sigma Aldrich

#### 4.1.2 Óxido de Zinc y aditivos

El óxido de zinc es un compuesto inorgánico de fórmula ZnO. Aunque se presenta de forma natural como el mineral zincita, la mayor parte del óxido de zinc se produce sintéticamente. Presenta una estructura cristalina tipo wurtzita con una celda unitaria hexagonal (Figura 11) con parámetros de red  $a=3,25 \text{ \AA}$  y  $c=5,2 \text{ \AA}$  y una alta energía de enlace (60 meV).

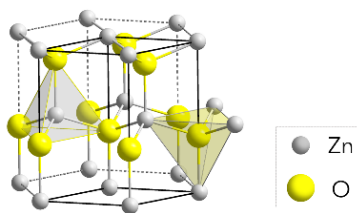


Figura 11. Estructura del óxido de zinc (Wurtzita). (69)

Al contrario de lo que ocurre con el óxido de estaño, la caracterización de una muestra de ZnO con microscopio de calefacción, permitió observar que la sinterización tiene lugar en un intervalo de temperatura aceptable y además se produce la densificación de la muestra, de ahí que en la curva contracción-temperatura representada en la figura 12 se observen valores positivos en la primera variable, alcanzando la máxima contracción para una temperatura en torno a los 1250-1300 °C. Cabe destacar que el ensayo de sinterización se dio por finalizado cuando la temperatura alcanzó los 1350 °C para evitar generación de vapores que pudiesen dañar el equipo, por lo que no ha sido posible observar la fusión de la muestra.

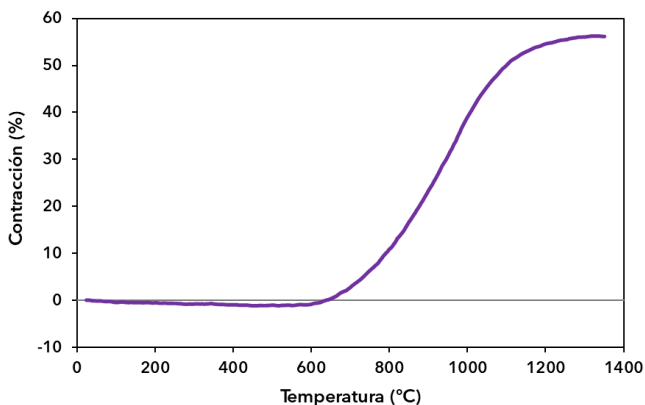


Figura 12. Curva contracción-temperatura del ZnO. Microscopio de calefacción

El ZnO es un material que exhibe propiedades semiconductoras muy prometedoras. De ahí que se haya convertido en un material presente en multitud de aplicaciones como, detectores de gases, de radiación UV, diodos LED, celdas solares, electrodos de película fina, o cerámicas con actividad antibacteriana sostenida entre otros (70-75).

Es un semiconductor de banda ancha perteneciente al grupo de semiconductores II-IV, que en las últimas décadas ha despertado el interés de la comunidad investigadora dada la dificultad encontrada para incorporar en su

estructura impurezas tipo p. Aunque ya existen trabajos donde ha sido posible impurificarlo con diferentes elementos como son, el nitrógeno, el antimonio, la plata o el sodio (76-79).

No ocurre lo mismo con el dopado tipo n, siendo numerosos los estudios que han determinado que el desarrollo de propiedades eléctricas y ópticas del ZnO están controladas tanto por impurezas como por los defectos generados en su estructura. Conocidos dopantes de este óxido son los elementos del tercer grupo, Al, Ga o In. Entre ellos, el aluminio se ha posicionado (80,81) como uno de los dopantes más recurrentes puesto que mejora las propiedades eléctricas del óxido de zinc, manteniendo su estructura de wurtzita (82-84). En consecuencia, las mezclas  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  permiten sintetizar electrodos cerámicos en condiciones de procesado relativamente asequibles. Un buen ejemplo de ello son los cátodos para pulverización catódica (85,86). Por este motivo, el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el aditivo escogido en este trabajo para sinterizar los electrodos cerámicos alternativos. Tal y como se recoge en el primero de los artículos que componen este trabajo de tesis doctoral, se realizó un estudio en el que se evaluó la influencia de la naturaleza del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , especialmente el tamaño de partícula, sobre la microestructura de la cerámica sinterizada, así como su conductividad.

Del mismo modo que en la composición descrita en el apartado anterior, se utilizó PVA como ligante. En la tabla 2 se detallan las principales propiedades fisicoquímicas de cada uno de los materiales mencionados.

Tabla 2. Principales propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados para sintetizar electrodos de ZnO dopado.

	Estado físico	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad (g/l agua)	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
ZnO	polvo blanco	98,00	5,68	insoluble	81,39	1970	2360
micro-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	polvo blanco	99,00	3,95	insoluble	101,9	2072	2980
nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	polvo blanco						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> coloidal	dispersión coloidal (partículas de 0,05 mm)				101,96	-	-
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	cristales	98-102	1,72	41,9 g/L	375,13	73	150
PVA (Mowiol 4-88)	cristales	-	1,3	soluble agua caliente	31,00	230-240	-

### 4.1.1 Óxido de estaño y aditivos

El  $\text{SnO}_2$  es un material semiconductor con gran estabilidad química y mecánica, que además presenta una elevada resistencia a la corrosión. Tiene una fase estable, conocida como casiterita (Figura 13), que presenta una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo, con parámetros de red  $a=4,737 \text{ \AA}$  y  $C=3,186 \text{ \AA}$ . La densidad de este óxido tiene un valor de  $6,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y su punto de fusión es de  $1630^\circ\text{C}$  (87). Se comporta como un semiconductor tipo n con un ancho de banda prohibida de  $3,6\text{eV}$  a  $300 \text{ K}$ , y está presente en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, tales como: catalizador para procesos químicos, sensor de gases, componente de varistores, opacificante en esmaltes y materia prima para pigmentos en la industria cerámica como el pigmento rosa de el cromo-estaño, aunque también se utiliza como materia prima para la obtención de electrodos para hornos eléctricos de fusión de vidrio y procesamiento de aluminio por electrólisis (88-94).

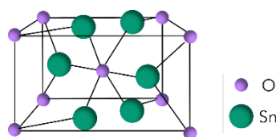


Figura 13. Estructura del óxido de estaño (Rutilo).(87)

De entre todos los dopantes descritos en la bibliografía, el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  se ha posicionado en los últimos años como uno de los más recurrentes, ya que la adición de un catión trivalente como el  $\text{Sb}^{+3}$  a la estructura del óxido de estaño, provoca que se produzca un incremento de vacantes aún mayor que las que se producen de manera natural durante la calcinación del mismo, haciendo que disminuya en mayor grado la resistividad del material (95). Por ello, en este trabajo de investigación se ha escogido el  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  como dopante para incrementar la conductividad de los electrodos cerámicos de óxido de estaño.

Pero este óxido,  $\text{SnO}_2$ , es también conocido por su escasa capacidad de densificación. Son varios los autores que han dedicado sus investigaciones a identificar cuál es el mecanismo de transporte de materia que tiene lugar durante el proceso de sinterización del mismo (96). En una etapa previa del proceso de experimentación se evaluó, con ayuda de un microscopio de calefacción, el intervalo de sinterización del óxido de estaño adquirido para la síntesis de los electrodos.

Como se puede observar en la figura 14, en el intervalo de operación del equipo, el cual no alcanza el punto de fusión del  $\text{SnO}_2$ , el comportamiento del material coincide plenamente con las referencias bibliográficas, el óxido de

estaño sinteriza sin densificar, de ahí los valores negativos obtenidos en la curva contracción-temperatura, en la cual se muestra el inicio de la contracción alrededor de los 1550 °C.

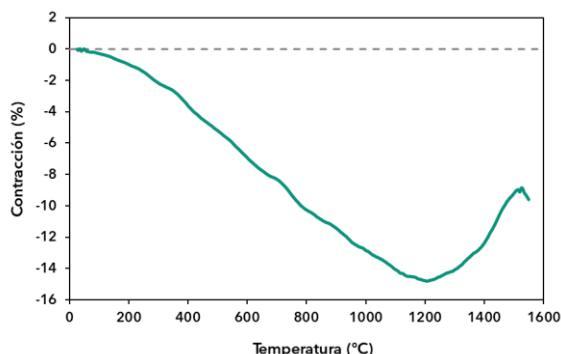


Figura 14. Curva contracción-temperatura del SnO<sub>2</sub>. Microscopio de calefacción.

Este es el principal inconveniente a la hora de llevar a cabo su procesado, por ello, es imprescindible el uso de aditivos que mejoren su densificación. Son muchos los estudios realizados al respecto, encontrando entre los más utilizados el ZnO, el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el CeO<sub>2</sub> o el CuO (97,98). En este trabajo, se ha estudiado la influencia en el proceso de sinterización del óxido de estaño de los aditivos: Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99,100), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (101,102) y CuO (103-106).

Por último, atendiendo a una sugerencia formulada por el grupo de investigación de la UPV, se realizó un estudio con varios agentes generadores de poros con el objetivo de incrementar la superficie específica de los electrodos sintetizados. Para ello, se optó por estudiar la influencia de dos porógenos de carácter inorgánico como son el carbonato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y el nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) y tres de carácter orgánico como son la urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), el almidón de patata y el coque de petróleo.

Al conjunto de materiales hasta ahora descrito, se incorporó un material polimérico con la finalidad de que actuara como ligante aportando resistencia mecánica en crudo a los soportes cerámicos, alcohol de polivinilo, en adelante PVA (del inglés Poly-Vinyl Alcohol). Este es un polímero sintético soluble en agua, de fórmula química general (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>. Se disuelve lentamente en agua fría, pero lo hace más rápidamente aumentando la temperatura de la disolución, pudiendo disolverse a partir de 90°C. Es totalmente degradable y a elevadas temperaturas no funde, sino que se descompone por pérdida de agua de dos grupos hidroxilos adyacentes a temperaturas superiores a 150°C. En la tabla 3 se detallan las principales propiedades fisicoquímicas de cada uno de los materiales mencionados.



Tabla 3. Principales propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados para sintetizar electrodos de SnO<sub>2</sub> dopado.

	Estado físico	Pureza (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad (g/l agua)	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)
SnO <sub>2</sub>	polvo blanco	99,85	6,95	insoluble	150,69	1630	1800-1900
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	polvo blanco	99,00	5,67	insoluble	291,5	656	1550
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	polvo blanco	98,00	2,1	escasa	73,9	618-723	1310
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	polvo amarillo	98,00	8,9	0,006	465,96	817	1890
CuO	polvo negro	97,00	6,31	-	79,95	1326	2000
Almidón de patata	polvo blanco						
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	polvo	≥98	1,72	soluble	80,04	169	210
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	polvo cristalino	99,50	1,5	soluble	96,09	158	-
Urea	cristales	99-100,5	1,335	soluble	60,06	132-135	-
Coque de petróleo	polvo negro	-	-	-	-	-	-
PVA (Mowiol 4-88)	cristales	-	1,3	soluble agua caliente	31,00	230-240	-

## 4.2 Método cerámico tradicional

Dado que el objetivo de este trabajo de investigación consiste en la síntesis de electrodos basados en materiales cerámicos mediante el método cerámico tradicional, en este apartado se ha incluido una breve descripción de este, así como la adaptación que se ha llevado a cabo de cada una de las etapas que lo componen, para obtener, a escala de laboratorio, electrodos cerámicos con las características físico-estructurales y electroquímicas necesarias para poder ser utilizados en el proceso de electrooxidación de aguas residuales industriales.

El método cerámico tradicional de fabricación de baldosas (107), el cual se ilustra mediante el esquema representado en la figura 15, se desarrolla en una serie de etapas sucesivas que describen a continuación.

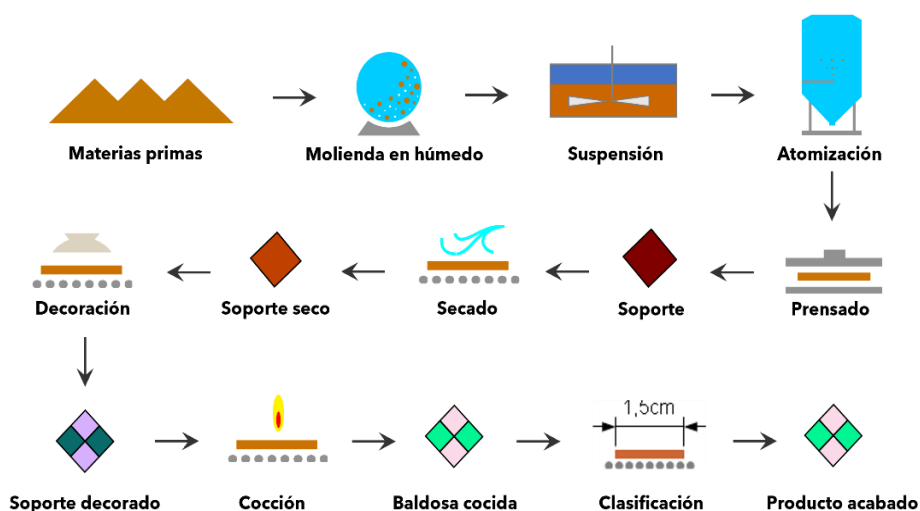


Figura 15. Proceso de fabricación cerámico vía húmeda.

- Preparación de las materias primas. El proceso de fabricación cerámico comienza con la selección de las materias primas (en el caso de baldosas, arcillas extraídas de minas y canteras) y la formulación de la composición de trabajo seleccionando la proporción necesaria de cada uno de los elementos principales. A partir de ahí, comienza la preparación de la pasta, la cual consiste en obtener una mezcla homogénea, con un tamaño de partícula adecuado para poder moldear la pieza adecuadamente. Esa homogeneización se lleva a cabo mediante una molturación en húmedo con ayuda de molinos continuos de gran capacidad.

La suspensión resultante de la molienda, conocida comúnmente como barbotina, se deposita en grandes balsas donde se mantiene en constante agitación hasta que es transportada, mediante un sistema de bombeo, hasta un atomizador, donde, a través de un sistema de boquillas, se pulveriza en el interior de la cámara del atomizador por donde circula una corriente de aire caliente a una temperatura en torno a los 250-300 °C. Cuando las gotas de barbotina pulverizada entran en contacto con el aire caliente, se secan de manera instantánea, consiguiendo eliminar entre 90-95% del agua de la suspensión y obteniendo un polvo atomizado compuesto por partículas esféricas huecas con una distribución de tamaño de partícula definida y una humedad en torno 6,5% (6,5 kg agua/kg sólido seco), necesaria para poder llevar a cabo la siguiente etapa del proceso.

- Conformado y secado de la pieza cruda. Una vez obtenido el polvo atomizado, se procede al conformado de las piezas cerámicas, ya sea por extrusión o prensado en seco. Este último es el método más ampliamente utilizado, se realiza con prensas hidráulicas y consiste en la formación de piezas cerámicas por acción de una compresión mecánica sobre un lecho de polvo dentro de un molde con la geometría adecuada. Una vez las piezas han sido conformadas, pasan a un secadero, donde se someten a ciclos de secado de entre 30-60 min a 220-260°C para eliminar su humedad, ya que en las etapas posteriores del proceso es necesario que la pieza tenga cierta resistencia mecánica para no romperse durante su traslado por las cintas transportadoras hasta el final del proceso y un elevado contenido en agua haría de la pieza una estructura demasiado frágil para ello.
- Esmaltado y decoración. Una vez la pieza está seca se procede a su esmaltado y decoración. El esmaltado consiste en la deposición de una fina capa, esencialmente vítrea, sobre la superficie de la pieza, que le concede una serie de propiedades técnicas y estéticas como puede ser impermeabilidad, resistencia mecánica, color y brillo así como facilidad de limpieza. Tras el esmaltado se procede a la decoración de las piezas, siendo la tecnología inkjet la más ampliamente utilizada en las últimas décadas dada la infinidad de posibilidades decorativas que ofrece.
- Cocción. Las piezas esmaltadas se cuecen en hornos monoestrato a elevadas temperaturas (1100-1200 °C), siendo esta una de las etapas más importantes del proceso cerámico, ya que durante la cocción tienen lugar transformaciones microestructurales de la piezas, dando lugar a piezas, en ocasiones, de muy grandes dimensiones, y con unas características que marcan la diferencia respecto a otros materiales como son, su elevada

resistencia mecánica, dureza, resistencia a la helada, estabilidad dimensional o resistencia química.

- Clasificación y embalaje. Tras la cocción, y dependiendo de los requerimientos de la producción, las piezas se someten a procesos complementarios destinados a perfeccionar el acabado de las mismas como pueden ser procesos de corte, rectificado, pulido o biselado. Por último, mediante avanzado sistemas automáticos, se lleva a cabo la clasificación del producto final en función de sus especificaciones dimensionales. Equipos mecánicos y de visión artificial se encargan de medir y controlar los parámetros requeridos, clasificando por categorías el total de piezas fabricadas. Para finalizar se procede a su empaquetado, paletizado y etiquetado.

### 4.3 Adaptación del método cerámico tradicional para la síntesis de electrodos

Los electrodos cerámicos objeto de este trabajo de investigación, han sido sintetizados, partiendo del procedimiento anteriormente descrito, mediante la adaptación de cada una de las etapas del proceso de fabricación cerámico a las características y dimensiones de estos.

En la figura 16, se han representado a modo de esquema las diferentes etapas que componen el proceso de síntesis de los electrodos cerámicos a escala de laboratorio: preparación de materias primas, mezclado de materias primas vía húmeda, secado de la composición obtenida, mezclado vía seca de la composición, conformado de los electrodos mediante prensado uniaxial, sinterización de las piezas cerámicas conformadas en un horno de laboratorio a alta temperatura y finalmente su caracterización físico-estructural y electroquímica.

A continuación, se describe de manera detallada cada una de las etapas del procedimiento experimental.

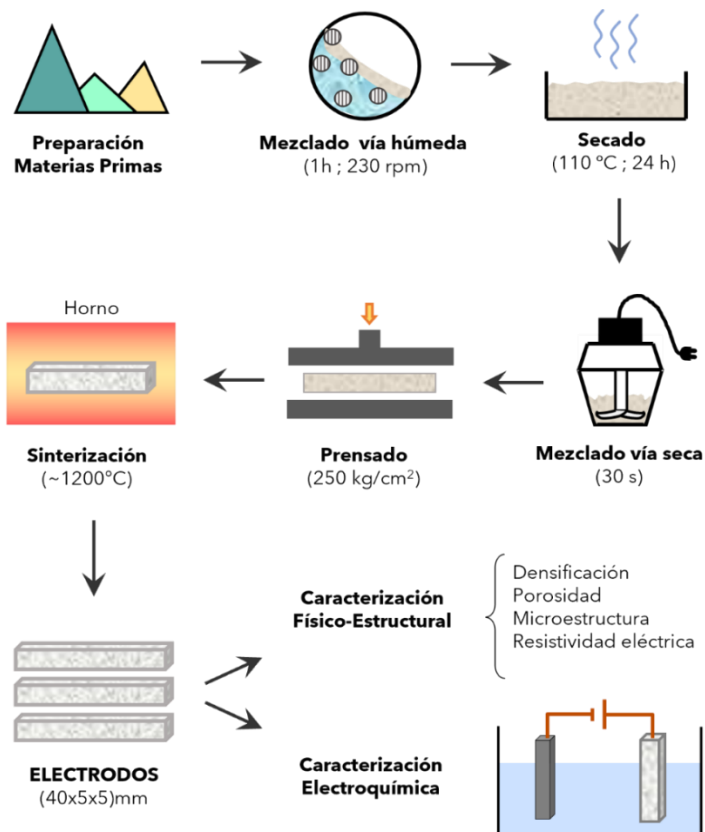


Figura 16. Esquema del método de síntesis de los electrodos cerámicos.

### 4.3.1 Dosificación de reactivos

La síntesis de los electrodos cerámicos comienza con la dosificación de las materias primas. Para ello, con ayuda de una balanza de laboratorio (

Figura 17), se lleva a cabo la dosificación por pesada de cada uno de los reactivos en la proporción concreta determinada previamente en función de la composición de trabajo.



Figura 17. Dosificación de materias primas por pesada en balanza de laboratorio.

### 4.3.2 Molienda vía húmeda

Una vez se dispone de todos los reactivos en la cantidad exacta que define la composición del electrodo, se procede a su molturación vía húmeda utilizando agua como fluido. Empleando jarras y bolas de zircona y un molino planetario (modelo Pulverisette 5, Fritsch GmbH., Germany) (Figura 18), se procede a la molturación de la mezcla durante 1 hora a 230 rpm. Transcurrido ese tiempo, se traspa la suspensión contenida en las jarras a una bandeja de vidrio Pyrex para secarla en una estufa de laboratorio.



Figura 18. Molino planetario modelo Pulverisette 5, Fritsch GmbH. Jarra y bolas de zircona y su colocación en el interior del molino.

### 4.3.3 Secado y tamizado

Dada la elevada cantidad de agua que contiene la suspensión, se deja secar en estufa durante 24 h a una temperatura de 110 °C (no se utilizaron lámparas de infrarrojo para evitar la degradación del PVA en la superficie de la masa). Tras el secado, el aspecto de la composición es el que se puede observar en la

figura 19. Con ayuda de un mortero de ágata se deshacen las costras y a continuación se tamiza la composición a través de una malla de 600  $\mu\text{m}$  para asegurar la completa disgregación de la mezcla y evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño.



Figura 19. Aspecto de la composición tras el secado en estufa y mortero de ágata utilizado para deshacer los aglomerados.

### 4.3.4 Prensado

Una vez se dispone de una composición homogénea, sin aglomerados y a un tamaño de partícula por debajo de las 600  $\mu\text{m}$ , se conforman los electrodos. Para facilitar la fluidez del polvo y su compactación en el interior del molde de conformado, construido al efecto (Figura 20) para obtener probetas de (40x10x10) mm, se humecta la composición, pulverizando agua sobre la misma hasta alcanzar una humedad del 5% (5 kg agua/kg sólido seco).

Tras el proceso de humectación, se deja reposar la composición en el interior de una bolsa perfectamente cerrada durante al menos 1 h, de esta forma se conseguirá homogeneizar la humedad de las partículas. Finalmente se procede al conformado de los electrodos por prensado uniaxial, utilizando una prensa hidráulica como la que se muestra en la siguiente figura (Robima S.A., Valencia, Spain) y una presión máxima de 250 kg/cm<sup>2</sup>.

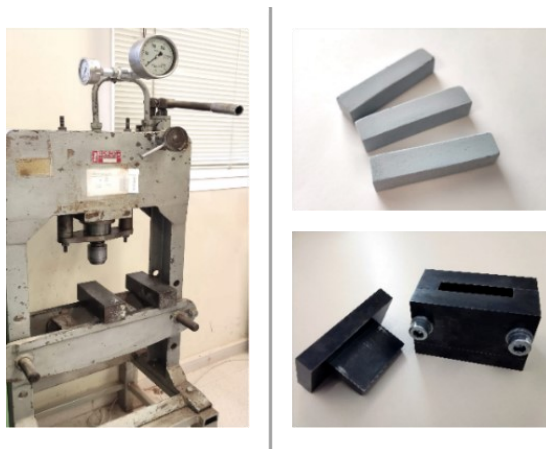


Figura 20. Prensa hidráulica Robima S.A., molde de acero inoxidable mecanizado para el conformado de electrodos prismáticos de (40x10x10) mm

### 4.3.5 Sinterización

Por último, y tras un secado previo en estufa para eliminar el agua contenida en los electrodos conformados, tiene lugar su sinterización a alta temperatura en un horno de laboratorio (RHF1600, Carbolite Gero Limited, Hope Valley, UK) (Figura 21).

El ciclo térmico se compone generalmente de tres etapas, una primera etapa de calentamiento que suele tener lugar a velocidades entre 5-25  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y finaliza cuando el horno alcanza la temperatura máxima de cocción prefijada, una segunda etapa que consiste en mantener el horno a la temperatura máxima

(alrededor de 1200 °C) durante un tiempo determinado (el cual se denomina tiempo de permanencia), y finalmente la etapa de enfriamiento, que se puede ejecutar de manera natural, dejando que el horno libere calor paulatinamente, o de manera controlada estableciendo una velocidad de enfriamiento específica.



Figura 21. Horno de laboratorio Carbolite Gero Limited, RHF1600 y colocación de los electrodos sobre fibra refractaria en el interior del horno.

Dado que se han experimentados diversos materiales cerámicos y aditivos, ha sido necesario adaptar el ciclo térmico a las necesidades marcadas por cada una de las composiciones de trabajo. En los diferentes artículos que se incluyen en esta tesis, se detallan los tratamientos térmicos diseñados en cada uno de los casos estudiados.

## 4.4 Técnicas de caracterización utilizadas

En este apartado se describirán las principales técnicas de caracterización que se han utilizado para determinar las propiedades macroscópicas y microscópicas de los electrodos cerámicos conformados.

### 4.4.1 Contenido en humedad

El contenido en humedad de las diferentes muestras se calcula en base seca ( $H_{bs}$ ), conforme expresa la ecuación 9, se calcula como la cantidad de agua contenida en el sólido, respecto a la masa del sólido seco.

$$H_{bs} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Ec.9}$$

donde,

$m_h$ : masa de la muestra húmeda (g)

$m_s$ : masa de la muestra seca (g)



#### 4.4.2 Determinación de la densidad aparente

La densidad aparente es una de las propiedades más importante de los materiales cerámicos (107), tanto así, que el comportamiento del material durante su procesado vendrá determinado por el valor de dicha variable. La densidad aparente de una pieza cerámica se define como el cociente entre la masa de la pieza ( $m_p$ ) y su volumen aparente ( $V_T$ ), es decir, el volumen total de la pieza cerámica, el cual engloba tanto el volumen ocupado por el sólido como el volumen ocupado por los poros que quedan encerrados entre las partículas de sólido (Ec.10).

$$\rho = \frac{m_p}{V_T} \quad (\text{g/cm}^3) \quad \text{Ec.10}$$

Es una propiedad que está directamente relacionada con la compacidad del material, y, por ende, con su porosidad, e influye tanto sobre las propiedades de una pieza recién conformada (resistencia mecánica o permeabilidad, entre otras) como sobre las propiedades de una pieza sinterizada (contracción lineal, resistencia mecánica, absorción de agua, etc.). Cuanto mayor sea la densidad aparente de una pieza cerámica, mayor será su resistencia mecánica, y por tanto, menor riesgo de rotura tendrá a lo largo de las distintas etapas del proceso de fabricación (conformado, secado, decoración, cocción y empaquetado). Del mismo modo, propiedades como la contracción lineal o la absorción de agua tras la etapa de sinterización, disminuyen conforme aumenta el valor de densidad aparente, siendo esta, además, una relación lineal. Son varios los métodos que se pueden utilizar para determinar la densidad aparente de un cuerpo cerámico. Se clasifican en tres grandes grupos:

- Grupo A. Lo componen los métodos en los que se determina alguna propiedad relacionada con la densidad aparente.
  - Ultrasonidos: mide la velocidad de propagación de las ondas de ultrasonidos a través de un sólido. A mayor velocidad de propagación, menor densidad aparente del sólido.
  - Absorción de rayos X: el parámetro determinado es la cantidad de radiación absorbida por un sólido. A mayor cantidad de radiación absorbida, mayor densidad aparente del sólido.
  - Penetrometría: mide la fuerza necesaria para introducir una longitud dada de un puntero metálico en un sólido. A mayor fuerza de penetración, mayor densidad aparente del sólido.
- Grupo B. Hace referencia a los métodos con los que se puede determinar la densidad aparente a través de la medición del volumen ocupado por los poros en un sólido.

- Porosimetría de mercurio: se basa en la aplicación de presión para forzar la entrada de mercurio en el entramado poroso del sólido. Esta técnica se utiliza en el estudio de materiales que presentan macroporos y mesoporos pudiendo llegar a medir poros de hasta 6 nm de tamaño. Con este análisis se determina el área, el volumen de macro y mesoporos y se calcula la distribución de tamaño de poro del material. A mayor volumen de poros, menor densidad aparente.
  - Capacidad de absorción de líquidos orgánicos: mide el volumen de poros de un sólido. A mayor absorción de líquido por parte del sólido, mayor será su porosidad y por tanto, menor su densidad aparente.
- o Grupo C. Se basan en la medición de la masa y el volumen de un sólido por separado.
- Medidas dimensionales: a partir de las medidas de las dimensiones del cuerpo sólido se calcula su volumen. Con la masa de sólido medida con balanza y el volumen se calcula la densidad aparente mediante la ecuación 14.
  - Inmersión de la probeta en un líquido: se determina la masa de sólido por pesada en balanza y su volumen basándose en el principio de Arquímedes, peso del volumen de líquido desalojado por el sólido durante la inmersión.

En lo que a este trabajo se refiere, la densidad aparente de los electrodos cerámicos se ha determinado por el método de inmersión en mercurio, ya que se trata de un método sencillo, rápido, no destructivo, muy preciso, y los materiales que componen los electrodos son impermeables respecto a este. Mediante la ecuación 11 se calcula el valor de dicha variable.

$$\rho = \frac{m_s}{m_{\text{Hg}}} \cdot \rho_{\text{Hg}} \quad (\text{g/cm}^3) \quad \text{Ec.11}$$

donde,

$m_s$ : masa de la probeta (g)

$m_{\text{Hg}}$ : masa de mercurio desplazado por la probeta (empuje) (g)

$\rho_{\text{Hg}}$ : densidad del mercurio (g/cm<sup>3</sup>)

El principal inconveniente de este método es la elevada toxicidad del mercurio, pero tal y como se puede observar en la figura 22, se dispuso de una instalación adaptada a las necesidades de seguridad y salud para su correcta manipulación.

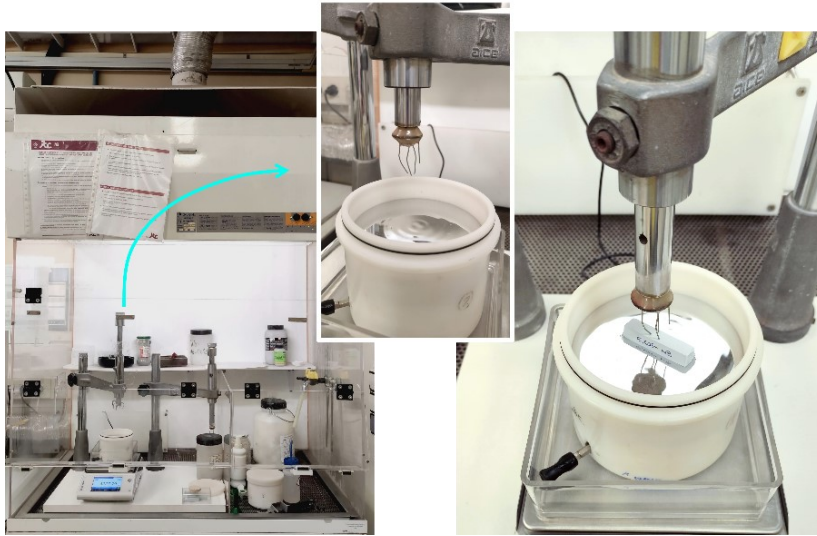


Figura 22. Cabina con extracción para manipulación de mercurio (izquierda). Montaje para medida de densidad aparente de probetas por inmersión en mercurio (Centro-derecha).

#### 4.4.2.1 Densificación

La etapa de sinterización se puede considerar la esencia del proceso cerámico. Tiene lugar durante el tratamiento térmico, a medida que aumenta la temperatura, se forman uniones entre las partículas que forman la pieza cerámica, y, dependiendo de los mecanismos de transporte de materia que intervengan, puede dar lugar a un aumento de densidad como consecuencia de la eliminación de poros.

De acuerdo con German (108), la densificación de un cuerpo cerámico se puede calcular como el cambio en la densidad aparente debido a la sinterización dividido por el cambio requerido para obtener un material sin porosidad, conforme se expresa en la siguiente ecuación, en la cual viene designada por la letra griega Psi ( $\varphi$ ).

$$\varphi = \frac{(\rho_{\text{sint}} - \rho_s)}{(\rho_r - \rho_s)} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Ec. 12}$$

donde,

$\rho_{\text{sint}}$ : densidad de la muestra sinterizada ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_s$ : densidad de la muestra seca ( $\text{g/cm}^3$ )

$\rho_r$ : densidad real (se estima a partir de las densidades de los componentes del material principal) ( $\text{g/cm}^3$ )

#### 4.4.2.2 Contracción volumétrica

La contracción volumétrica es una variable que está directamente relacionada con la densificación de la muestra. En cerámica, es habitual calcularla a partir de la medida dimensional de una pieza antes y después de su sinterización, pero las reducidas dimensiones de los electrodos sintetizados en este trabajo inducirían a un error de medida para nada despreciable, por ello su cálculo se llevó a cabo utilizando el valor del empuje en mercurio de la siguiente manera:

A partir de la ecuación de la densidad aparente (Ec.11), se puede calcular el volumen de la probeta (volumen de mercurio desplazado por esta,  $V_{Hg, probeta}$ ) como el cociente entre su masa y su densidad,

$$\rho_{probeta} = \frac{m_{probeta}}{m_{Hg}} \rho_{Hg} = \frac{m_{probeta}}{V_{Hg, probeta}} \rightarrow V_{Hg|probeta} = \frac{m_{probeta}}{\rho_{probeta}} \quad \text{Ec.13}$$

Pudiendo expresar así la contracción volumétrica ( $C_V$ ), como la pérdida de volumen experimentado por una pieza tras someterla a un determinado tratamiento térmico, tal y como se expresa en la siguiente ecuación.

$$C_V = \frac{V_s - V_{sint}}{V_s} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Ec.14}$$

donde,

$V_{sint}$ : volumen de la probeta sinterizada ( $\text{cm}^3$ )

$V_s$ : volumen de la probeta seca ( $\text{cm}^3$ )

#### 4.4.3 Pérdida por calcinación

La pérdida por calcinación (PPC) hace referencia a la pérdida de masa que tiene lugar en un cuerpo cerámico tras someterla a un determinado tratamiento térmico. Para calcularla se toma como referencia la masa de la muestra seca, es decir la masa de la muestra tras el proceso de conformado y una vez eliminada el agua contenida en la composición por secado en estufa. Se puede calcular mediante la ecuación que se muestra a continuación.

$$PPC = \frac{m_s - m_{sint}}{m_s} \cdot 100 \quad (\%) \quad \text{Ec.15}$$

donde,

$m_{sint}$ : masa de la muestra sinterizada (g)

$m_s$ : masa de la muestra seca (g)

#### 4.4.4 Microscopía de calefacción

El microscopio de calefacción es un instrumento que se utiliza desde hace varias décadas, tanto en industria como en investigación, para evaluar el comportamiento térmico de los materiales (109-111). En la figura 23 se muestra una imagen del microscopio de calefacción (modelo 3000, Misura), utilizado en este trabajo de investigación.



Figura 23. Microscopio de calefacción Misura 3, Expert System Solutions Srl.

Este instrumento permite observar directamente la muestra durante el proceso de cocción, adquiriendo imágenes de esta a intervalos de tiempo o temperatura prefijados, permitiendo una buena comprensión del comportamiento del material durante el tratamiento térmico mediante la medida de los parámetros dimensionales de la muestra en cuestión. Las muestras son probetas cilíndricas de 3mm de diámetro y 3 mm de altura, que se preparan por prensado uniaxial a partir de la muestra en polvo que se quiere estudiar. Las probetas prensadas se depositan sobre un soporte de alúmina y se introducen en el equipo. A partir de las imágenes grabadas por el mismo, se puede determinar la curva contracción-temperatura así como las siguientes temperaturas características:

- Inicio de contracción ( $T_{IC}$ ), considerando como tal cuando el área de la silueta de la probeta es un 99% del área inicial de la misma.
- Final de contracción ( $T_{FC}$ ), considerando como tal, cuando la probeta deja de contraer.
- Reblandecimiento ( $T_R$ ), considerando como tal, cuando los bordes de la probeta comienzan a redondear.
- Esfera ( $T_E$ ), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una esfera.
- $\frac{1}{2}$  Esfera ( $T_{1/2}$ ), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a una semiesfera.
- Fusión ( $T_F$ ), considerando como tal, cuando la probeta adopta la forma más próxima a un casquete esférico, equivalente a  $\frac{1}{3}$  del volumen de una esfera.

A continuación, se incluye una imagen donde se muestra, para el caso de un vidriado cerámico, estos cuatro eventos característicos en su comportamiento a lo largo del proceso de sinterización (Figura 24).

Las características más importantes de esta técnica analítica son: la capacidad de seguir el comportamiento de los materiales sometidos a tratamientos térmicos similares a los tratamientos de cocción industriales sin necesidad de contacto con la muestra y la posibilidad de programar velocidades de calentamiento muy altas, asegurando un calentamiento homogéneo de la muestra, al utilizar una cantidad muy pequeña de material.

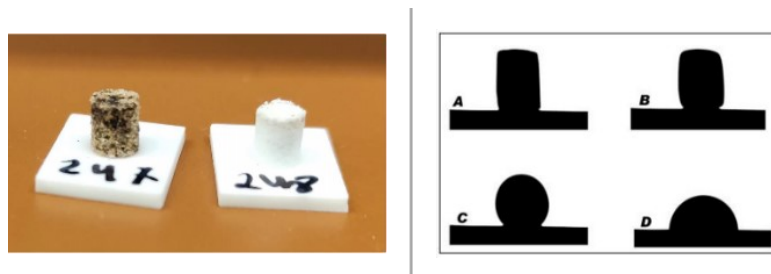


Figura 24. Muestras para ensayar en el microscopio de calefacción (izquierda). Imágenes registradas por el microscopio de calefacción (derecha). Comportamiento de un vidriado cerámico durante el proceso de sinterización. A) forma inicial de la muestra (cilíndrica), B) se inicia el proceso de sinterización, reblandecimiento, los contornos iniciales empiezan a redondearse. C) los contornos van perdiendo definición, formación de la esfera, D) el proceso de sinterización se transforma gradualmente en un proceso de fusión, hasta que la silueta de la muestra adquiere una forma semiesférica. Nota aclaratoria: las imágenes de la izquierda no corresponden a esas muestras concretas. Ambas se han utilizado a modo de ejemplo para ilustrar la descripción de la técnica.

El microscopio de calefacción se utiliza en multitud de aplicaciones, entre los que se pueden citar: análisis comparativo de las curvas de expansión térmica de diferentes metales, análisis de las cenizas de combustible en plantas generadoras de energía según la norma DIN 51730, identificación de los puntos característicos de deformación (esfera, hemisferio y fusión) de una frita para esmalte según la norma ISO 540, comparación entre los procesos de sinterización e hinchamiento de diferentes materias primas o la determinación del punto de fusión de una aleación de soldadura.

En cerámica, el microscopio de calefacción se utiliza de manera habitual para determinar la temperatura de cocción óptima de un cuerpo cerámico en función de su composición. Esta temperatura será aquella a la que se consiga la densificación total de la muestra, sin que se produzcan deformaciones por hinchamiento (fenómeno que tiene lugar cuando aumenta el volumen de las

burbujas de aire atrapadas en el interior del sólido por efecto de la mayor presión de gas debida al incremento de temperatura) ni pérdida de las propiedades mecánicas del material.

En el presente trabajo de investigación, tal y como se recoge en el Artículo 2, el microscopio de calefacción se utilizó para evaluar la contracción experimentada por las muestras al alcanzar la máxima temperatura de cocción, siendo posible estimar el valor de la contracción volumétrica a partir del modelo descrito en el anexo del mismo documento y su comparativa con la contracción volumétrica experimentada por las probetas sinterizadas.

#### 4.4.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD, del inglés X-Ray Diffraction) es una técnica analítica que permite identificar las fases cristalinas presentes en una muestra en polvo mediante el uso de radiación electromagnética, concretamente, rayos X (112-114). La figura 25 muestra una imagen del equipo de difracción de rayos X, modelo D8 Advance de Bruker, utilizado en el presente trabajo.

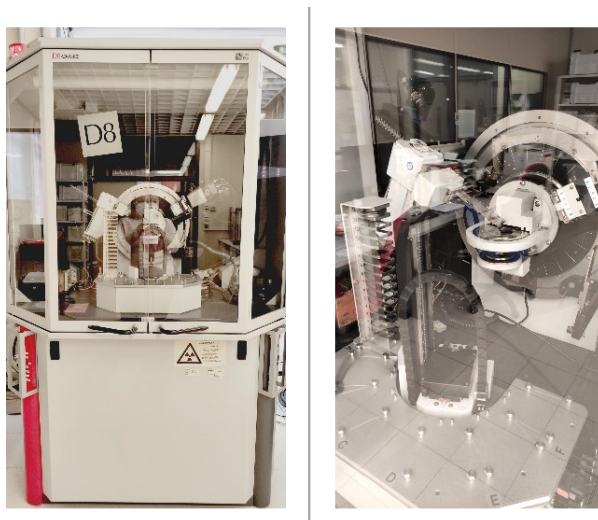


Figura 25. Equipo de difracción de rayos X (D8 Advance, Bruker).

Esta técnica se basa fundamentalmente, en la capacidad que tienen los átomos que forman un cristal, de dispersar un haz de rayos X irradiado sobre ellos. Dado que los átomos de un cristal se repiten de manera ordenada en las tres direcciones del espacio (Figura 26), éstos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, produciéndose, en ocasiones, interferencias entre la radiación dispersada.

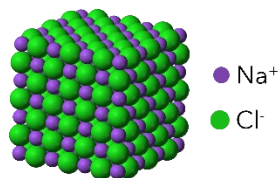


Figura 26. Cristal de cloruro de sodio. Ejemplo de ordenación atómica en una estructura cristalina.

En las direcciones en las que se produce interferencia constructiva (ondas en fase), hay un incremento en la intensidad de la radiación dispersada, dando origen al haz difractado (Figura 27, izquierda). La condición de interferencia constructiva viene dada por la relación:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{Ec.16}$$

donde:

$n$ : un número entero. Es el orden de la difracción ( $n=1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$ : la longitud de onda de la radiación incidente (Å)

$d$ : la distancia entre los planos de la red cristalina (Å)

$\theta$ : el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión (°)

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción, permitiendo predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica. Cuando esta relación no se cumple, se dice que la interferencia es destructiva y, en consecuencia, no está teniendo lugar la difracción (Figura 27, derecha).

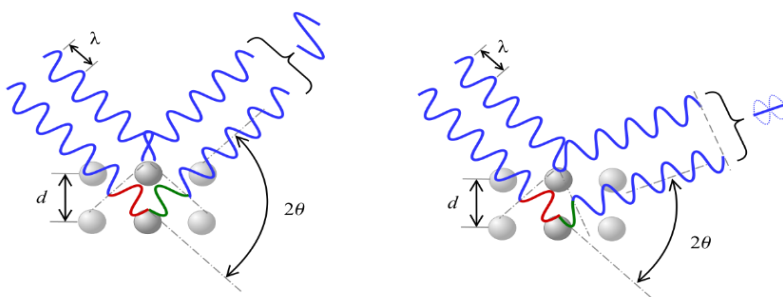


Figura 27. Interferencia constructiva (izquierda): Ley de Bragg. Interferencia destructiva (derecha).

El ángulo y la intensidad de los haces difractados son característicos de los planos de los cristales. Su representación en forma de gráfico da lugar a un difractograma, a partir del cual es posible identificar las fases cristalinas presentes en una muestra mediante el uso de las bases de datos del



*International Centre for Diffraction Data* (ICDD), referentes a fases cristalinas puras. La DRX permite no solo la identificación de las fases cristalinas presentes en una muestra, sino también su análisis cuantitativo (método Rietveld) (115).

Hoy en día, esta técnica se está aplicando eficazmente en diversos sectores industriales, como la fabricación de cemento, la metalurgia, la industria farmacéutica o la cerámica, como es el caso que de este trabajo de investigación, donde se ha utilizado para el análisis cuantitativo de fases, tal y como se recoge en los Artículos 1,2 y 3 de esta tesis.

#### 4.4.6 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB; del inglés SEM, Scanning Electron Microscope) es un instrumento que utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones que se desplaza sobre la superficie de la muestra mediante un barrido en las direcciones x e y. La interacción de los electrones del haz incidente con la muestra produce una serie de señales que se recogen después con diferentes detectores, creando una imagen que aporta información sobre la morfología y composición de la muestra. El rango de tamaños observables mediante el MEB (entre unos pocos milímetros y unos pocos nanómetros) hace que sea un instrumento adecuado para el estudio de la microestructura de una muestra (116,117). De entre todas las señales generadas, las más utilizadas son las siguientes (118,119):

- **Electrones secundarios.** Son electrones de baja energía. Proceden de la interacción del haz de electrones con átomos que se encontraban en las inmediaciones de la superficie de la muestra. Precisamente por eso, aportan información sobre la topografía de la muestra.
- **Electrones retrodispersados.** Son electrones de alta energía. Proceden del propio haz incidente y son los electrones que cambian de dirección al interactuar con los núcleos atómicos y abandonar la superficie de la muestra. La intensidad de su señal varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra, de manera que cuanto mayor sea el número atómico de la muestra, mayor será la probabilidad de que se produzcan electrones retrodispersados. Éstos ofrecen información sobre la composición de la muestra, de manera que en la imagen generada se observarán zonas de más o menos contraste y brillo. De esta forma, las zonas más brillantes (blancas) indicarán la presencia de elementos más pesados y las zonas más oscuras corresponderán a zonas ricas en elementos ligeros.

- Rayos X característicos. Los electrones del haz incidente pueden expulsar electrones de las capas internas de los átomos, generando huecos que se rellenan con electrones de capas más externas, emitiéndose fotones. Entre los fotones emitidos, están los rayos X característicos, que se utilizan para obtener información sobre su composición facilitando así el análisis cualitativo y cuantitativo de una muestra.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense, siendo una de las técnicas de uso más habitual en el estudio de materiales. En vista de que ofrece la posibilidad no solo de realizar análisis morfológicos sino de composición, esta técnica se ha convertido en una de las más utilizadas en el estudio de materiales cerámicos en las últimas décadas.

En el presente trabajo de investigación, resultó imprescindible su utilización para el estudio de la microestructura de los electrodos cerámicos sinterizados, tal y como se recoge en cada uno de los artículos que componen esta tesis. Para ello, las probetas seleccionadas se cortaron en sección, se montaron en resina y se pulieron. Una vez pulidas, se colocaron sobre un porta-muestras de aluminio para observar su topografía y composición.

La figura 28 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido (FEG-ESEM Quanta 200F, FEI) con sistema de análisis por dispersión de energías, que permite realizar microanálisis elemental y obtener imágenes de composición, tanto en condiciones de alto como bajo vacío, utilizado en el presente trabajo.

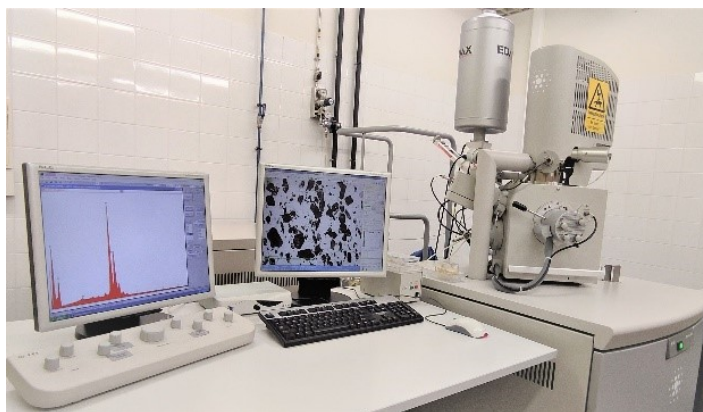


Figura 28. Microscopio electrónico de barrido con sistema de análisis de dispersión de energías (FEG-ESEM Quanta 200F, FEI).

#### 4.4.7 Determinación de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene una sustancia o material para permitir el flujo de corriente eléctrica a su través, dicho de otro modo, es la capacidad que tiene un material para transportar electrones. Dicha capacidad no solo depende directamente de la estructura atómica y molecular del material, sino que existen otros factores que también influyen, como la temperatura a la que se encuentre el material o su estado físico (líquido, sólido, gaseoso). En los materiales sólidos, como es el caso de los electrodos cerámicos (estructura atómica cerrada y con poco movimiento de electrones), la conductividad dependerá de la nube de electrones compartidos por las bandas de valencia y de conducción, que varía según la naturaleza atómica de la materia: los metales son buenos conductores eléctricos y los no metales, en cambio, presentan elevada resistencia a la conducción.

La resistividad de un material es el concepto opuesto, es decir, es la resistencia que presenta un material al paso de corriente eléctrica a su través, por eso se expresa como la inversa de la conductividad eléctrica. Está directamente relacionada con las vibraciones de las partículas internas, la composición atómica, y otras variables microscópicas. También conocida como resistencia específica de un material, se mide en ohmios por metro ( $\Omega \cdot m$ ). Un valor alto de resistividad indica que el material es mal conductor mientras que un valor bajo indica que es un buen conductor. A modo de referencia, en la tabla 4 se presentan algunos valores de resistividad a temperatura ambiente de algunos materiales metálicos, así como la resistividad de los actuales electrodos cerámicos utilizados en los procesos de electrooxidación de aguas residuales:

Tabla 4. Resistividad de algunos metales y electrodos cerámicos comerciales.

Material	Resistividad ( $\Omega \cdot m$ )	Material	Resistividad ( $\Omega \cdot m$ )
Plata	$1,62 \cdot 10^{-8}$	Oro	$2,35 \cdot 10^{-8}$
Cobre	$1,69 \cdot 10^{-8}$	Platino	$10,6 \cdot 10^{-8}$
Ebonex®	$1,2 \cdot 10^{-3}$	BDD	<1

Cuando se trata de medir resistividad en materiales semiconductores, como es el caso de los electrodos cerámicos de base  $\text{SnO}_2$  estudiados en esta tesis, hay

que recurrir a instrumentos de alta precisión, debido a que la corriente que pasa a su través suele ser muy pequeña.

La medida de la resistividad se llevó a cabo utilizando un equipo medidor de resistencia multicanal de alta precisión de la marca HIOKI, modelo RM3545 (120) (Figura 29), y el método de medida de los cuatro puntos (121,122). Para ello, se hacía pasar una corriente con una intensidad (I) de 20 mA a través de la muestra, midiendo el voltaje (V) entre dos puntos de la probeta separados una distancia preestablecida.

Para minimizar la incertidumbre debida al contacto entre la probeta y el generador de corriente, se diseñó un portamuestras que permitía aplicar, conforme se observa en la siguiente figura, una presión constante sobre los extremos de la probeta a mensurar.



Figura 29. Equipo de medida de resistividad HIOKI, RM 3545 y soporte adaptado a las dimensiones de los electrodos para medir por el método de los cuatro puntos.

El procedimiento consistió en realizar un total de diez medidas de resistencia en cada una de las probetas medidas, para obtener un valor promedio con la mínima desviación posible, escogiendo para ello una zona de la probeta donde se supuso que la distribución de corriente era homogénea (lejos de los extremos). Posteriormente se midieron las dimensiones de la probeta con un pie de rey y se calculó la resistividad ( $\rho$ ) con la siguiente ecuación:

$$\rho = V \cdot S / I \cdot E \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad \text{Ec. 17}$$

donde,

- V: es el voltaje entre los dos puntos de medida sobre la probeta (V)
- S: es la sección de la probeta (producto de su altura y anchura) ( $\text{cm}^2$ )
- I: es la intensidad de corriente (0,02 A)
- E: es la distancia entre los puntos de contacto (0,896 cm)

#### 4.4.8 Porosimetría de intrusión de mercurio

La porosimetría de intrusión de mercurio es una técnica utilizada en la caracterización del sistema macroporoso y mesoporoso de un material, pudiendo llegar a medir poros de hasta 6 nm de tamaño. Consiste en hacer penetrar un líquido en los poros de un sólido al que no moja. Para ello es necesario aplicar cierta presión para forzar su entrada en el entramado poroso del sólido. El líquido utilizado en esta técnica es el mercurio, dado que no moja la mayoría de los materiales. Su elevada tensión superficial ( $0,485 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ ) impide que éste penetre espontáneamente en los poros de una muestra (123). La presión aplicada es inversamente proporcional al tamaño de los poros en los que se introduce el mercurio, de manera que cuanto mayor es la presión aplicada, menor es el tamaño de poro en el que éste penetra.

Asumiendo que los poros poseen forma cilíndrica, es posible calcular el volumen de poros presentes en un material como una función de la presión, mediante la aplicación de la ecuación de Washburn (124)(Ec.18).

$$P = 2 \cdot \sigma \cdot \cos(\alpha) / d_p \quad \text{Ec.18}$$

donde,

$d_p$ : diámetro de poro ( $\mu\text{m}$ )

P: es la presión aplicada ( $\text{N}/\text{m}^2$ )

$\alpha$ : es el ángulo de contacto sólido-líquido ( $^\circ$ )

$\sigma$ : es la tensión superficial del mercurio ( $\text{N}/\text{m}$ )

El ensayo de porosimetría consiste en rodear completamente una muestra con mercurio e ir aumentando gradualmente la presión de manera que éste vaya penetrando en poros cada vez más pequeños. Para cada presión, cuando se alcanza el equilibrio, se registra el volumen de mercurio introducido en la muestra, obteniendo la curva acumulada del volumen de Hg introducido en la muestra frente al tamaño de poro. Para cada intervalo de presión considerado, el volumen de mercurio absorbido nos indica el volumen de poros de la muestra que tienen un determinado intervalo de tamaño de acceso. Con este análisis se obtiene la distribución de tamaños de poro abierto del material y se calcula el área y el volumen de macro y mesoporos.

En la figura 30, se muestra una imagen del equipo de porosimetría de intrusión de mercurio, modelo Autopore IV 9500 (Micromeritics Inc., USA), utilizado en esta tesis.



Figura 30. Porosimetría de mercurio, modelo Autopore IV 9500.

En los Artículos 4 y 5 de esta tesis, se ha obtenido la distribución de tamaño de poro de los electrodos sintetizados en cada caso, calculando el volumen total de poros, así como los diámetros característicos  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  y  $d_{90}$ , que indican los diámetros por encima de los cuales se encuentran respectivamente el 10, 50 y 90% del volumen total de porosidad.

#### 4.4.9 Análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD-TG)

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico es una técnica analítica que permite estudiar variaciones en las propiedades fisicoquímicas de una sustancia en función de la temperatura.

La termogravimetría (TG) se basa fundamentalmente en registrar las variaciones en la masa de una muestra, cuando esta se somete a cambios de temperatura en una atmósfera controlada. El registro de estos cambios de masa ofrece información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes.

El análisis térmico diferencial (ATD) consiste en someter simultáneamente a un ciclo térmico a la muestra y a un material de referencia, inerte desde el punto de vista térmico y fisicoquímico. De esta forma se mide, ya sea en condiciones ambientales o bajo atmósfera controlada, la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, el cual no experimenta cambios de temperatura, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento, permitiendo detectar procesos endotérmicos o exotérmicos en la muestra, así como la temperatura a la que tienen lugar.

Las aplicaciones de esta técnica son muy variadas, desde el campo de la geología o la ingeniería hasta la industria farmacéutica o alimentaria. Se trata de una técnica esencial para el control de la calidad, determinación de purezas y la caracterización de materiales (minerales, construcción, combustibles, metales, cerámica, etc)

En el presente trabajo de investigación, los ensayos se realizaron con un equipo de análisis térmico simultáneo modelo TGA/SDTA 851e, de Mettler Toledo (Figura 31), tal y como se recoge en el Artículo 1.



Figura 31. Equipo ATD-TG SDTA-e de Mettler Toledo.







5

Resultados



Atendiendo a la estructura de la investigación presentada en el apartado 3, se exponen a continuación los cinco artículos científicos generados a lo largo de este trabajo de investigación, los cuales han sido publicados en diferentes revistas indexadas pertenecientes al campo de la tecnología de materiales cerámicos, y en los que se presentan los principales resultados obtenidos en las diferentes líneas de investigación desarrolladas. Las publicaciones, incluyendo su referencia bibliográfica, se detallan a continuación.

## 5.1 Artículo 1

**Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode.**

Referencia: M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrodes, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 60, Issue 1, 2021, Pages 53-61, ISSN 0366-3175.

doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.003

## 5.2 Artículo 2

**Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes.**

Referencia: M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Article in Press.

doi: 10.1016/j.bsecv.2022.04.003

### 5.3 Artículo 3

**Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide.**

Referencia: M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175.

doi: 10.1016/j.bsecv.2017.10.006.

### 5.4 Artículo 4

**CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes.**

Referencia: M.-J. Sánchez-Rivera, J.J. Giner-Sanz, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2019; 16: 1274- 1285.

doi: 10.1111/ijac.13149

### 5.5 Artículo 5

**Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes**

Referencia: M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes. *Journal of Porous Materials*. 27, 1801–1808 (2020)

doi: 10.1007/s10934-020-00959-0

## 5.1 Artículo 1

---

Efecto del tipo y cantidad de alúmina como dopante sobre la densificación y las propiedades eléctricas de electrodos cerámicos de óxido de zinc





## Efecto del tipo y cantidad de alúmina como dopante sobre la densificación y las propiedades eléctricas de electrodos cerámicos de óxido de zinc

**Autores:** M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

**Revista:** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. BSECV, Volume 60, Issue 1, 2021, Pages 53-61, ISSN 0366-3175

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2020.01.003.

### RESUMEN

En este trabajo de investigación, se presentan electrodos cerámicos de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) como alternativa a los actuales electrodos de titanio (ITO, FTO, ...) utilizados en el proceso de electrooxidación de aguas residuales para la eliminación de contaminantes refractarios y emergentes. Estos electrodos AZO han sido preparados mediante el método tradicional cerámico, utilizando ZnO como materia prima principal y diferentes precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dopantes. La densificación, microestructura y resistividad eléctrica de estos electrodos, son propiedades que están directamente relacionadas con la naturaleza del precursor y con el tratamiento térmico utilizado para su sinterización. Cuanto mayor es el número de partículas del precursor y menor es su tamaño, la temperatura de sinterización necesaria para lograr altas densificaciones y bajas resistividades cambia a valores más altos. Fueron la alúmina micrométrica y la coloidal los dopantes que ofrecieron un buen equilibrio entre temperatura de sinterización ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) y densificación-resistividad (95% y  $5 \cdot 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente). Concretamente en el caso de la alúmina coloidal, se pudieron optimizar estos resultados estrechando el intervalo de temperatura de trabajo.





*BSECV. Volume 60, Issue 1, January-February 2021, Pages 53-61*

## **Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode**

### **Efecto del tipo y cantidad de alúmina como dopante sobre la densificación y las propiedades eléctricas de electrodos cerámicos de óxido de zinc**

M.-J. Sánchez-Rivera<sup>a</sup>, M.J. Orts<sup>a,b</sup>, V. Pérez-Herranz<sup>c</sup>, S. Mestre<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> University Institute of Ceramic Technology (IUTC), Jaume I University, Castellón, Spain.

<sup>b</sup> Department of chemical engineering. Jaume I University, Castellón, Spain.

<sup>c</sup> IEC Group, ISIRYM, Universitat Politècnica de València, València, Spain.

Corresponding author: mariajose.sanchez@itc.uji.es (M.-J. Sánchez-Rivera).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2020.01.003>

#### **Abstract**

Aluminium-doped zinc oxide (AZO) electrodes can be a good alternative to replace the expensive electrodes (Ti, ITO, FTO, ...), which are used in the electrooxidation process to remove refractory and emergent contaminants from industrial wastewaters. AZO electrodes have been prepared by the traditional ceramic method using ZnO as the main raw material and different precursors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as dopant sources. Densification, microstructure, and electric resistivity of AZO electrodes are a function of precursor's nature and sintering thermal treatment. The higher the number of precursor's particles and the smaller their size, the sintering temperature needed to attain high densifications and low resistivities shifted to higher values. Micrometric and colloidal alumina were the precursors which allowed to equilibrate an affordable sintering temperature interval (1200 °C - 1300 °C) with acceptable densification and resistivity values (around 95% and 5·10<sup>-3</sup> Ω·cm respectively). However, colloidal alumina made it possible to obtain slightly lower values of resistivity at the cost of having a narrower working interval.

#### **Keywords**

Sintering, Microstructure, Electrical conductivity, ZnO

## Resumen

En este trabajo de investigación, se presentan electrodos cerámicos de óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) como alternativa a los actuales electrodos de titanio (ITO, FTO, ...) utilizados en el proceso de electrooxidación de aguas residuales para la eliminación de contaminantes refractarios y emergentes. Estos electrodos AZO han sido preparados mediante el método tradicional cerámico, utilizando ZnO como materia prima principal y diferentes precursores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como dopantes. La densificación, microestructura y resistividad eléctrica de estos electrodos, son propiedades que están directamente relacionadas con la naturaleza del precursor y con el tratamiento térmico utilizado para su sinterización. Cuanto mayor es el número de partículas del precursor y menor es su tamaño, la temperatura de sinterización necesaria para lograr altas densificaciones y bajas resistividades cambia a valores más altos.

Fueron la alúmina micrométrica y la coloidal los dopantes que ofrecieron un buen equilibrio entre temperatura de sinterización ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ) y densificación-resistividad ( $95\%$  y  $5 \cdot 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$ , respectivamente). Concretamente en el caso de la alúmina coloidal, se pudieron optimizar estos resultados estrechando el intervalo de temperatura de trabajo.

## Palabras clave

Sinterización, Microestructura, Conductividad eléctrica, ZnO

## Introduction

In recent years, there has been an increasing concern about the elimination of recalcitrant or emergent organic compounds present in industrial wastewaters. One of the most promising methods to eliminate these compounds is the electrooxidation [1]. In this process, electrochemically generated hydroxyl radicals mineralize organic compounds. Therefore, it is necessary the use of electrodes which facilitate the generation of hydroxyl radicals and, at the same time, withstand the highly oxidizing medium. This double requirement has been met with expensive materials, either because they contain scarce elements (Pt, Ti, In...), or because they require sophisticated processing techniques (Ti covered with boron-doped diamond), [2,3]. In addition to metallic electrodes (Pt, Ti), ceramic electrodes have also been used as sub-stoichiometric titanium oxides ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), tin-doped indium oxide (ITO) or tin oxide doped with fluorine (FTO) [4,5].

Zinc oxide is a semiconductor material used in numerous applications given its wide range of physical-chemical properties. Some of the most known ones are

optoelectronic devices, piezoelectric nanogenerators, thin film electrodes, light emitting devices or ceramics with a sustainable antibacterial activity [6-11]. Many studies have determined that the electrical and optical properties of ZnO are controlled by impurities and defects present in its structure. Group III elements as Al, Ga, and In, are well-known donor dopants in ZnO. Concretely, Al(III) allows to maintain the hexagonal wurtzite structure of zinc oxide while helping to improve its properties [12-14]. Consequently, mixtures  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$  allow to synthesize ceramic electrodes in relatively affordable processing conditions. A good example are the sputtering targets of  $(\text{Al,Zn})\text{O}$  synthesized by simultaneous reaction and sintering of a blend 95 wt.% ZnO and 5 wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which also present a low electrical resistivity ( $0.1 \Omega\cdot\text{cm}$ ) [15-19].

In the studies carried out so far, different techniques were employed for the synthesis of Al-doped ZnO electrodes such as chemical co-precipitation, sputtering or sol-gel processing. However, the traditional ceramic method could be optimized in order to synthesize electrodes with good performance. Concretely, a successful choice of the aluminium oxide precursor and the thermal treatment could allow the manufacture of electrodes with a good cost/performance relation.

In this work, the effects of the aluminium oxide precursor and the parameters of the thermal treatment on the sintering behavior and the properties of the electrodes obtained throughout the traditional ceramic method were investigated. Firstly, the effects of four aluminium oxide precursors were compared with an Al-free reference. Secondly, the effects of thermal treatment parameters for the two more favorable precursors were evaluated by means of a  $2^5$  factorial experimental design, as described by Box et al. [20]. Finally, it was investigated whether resistivity and densification were relatively stable around the minimum identified in the design of experiments. That is, if small variations in operating conditions did not cause an unacceptable change in these properties.

## Experimental procedure

Electrode's main raw material was ZnO (purity 98 %, Panreac Quimica SLU, Spain). Four different aluminium oxide precursors were selected: micrometric  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (AR12-B5, Pechiney SA, France), nanometric  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aeroxide®, Evonik, Germany),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  colloidal dispersion (20% in  $\text{H}_2\text{O}$ , Alfa Aesar, Germany) and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98-102%, Panreac, Spain). Polivinyalcohol (Mowiol 4-88, Sigma Aldrich, Germany), was added to each composition as a ligand (0.8 wt.%).

The preparation of the electrodes was carried out through the traditional ceramic method, adapting the method employed in previous research [21].

Firstly, the raw materials were mixed during an hour in a planetary mill (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany), at 230 rpm using water as a fluid. Secondly, suspensions were dried at 110 °C for 24 h, then the resulting powder was sieved through a 600 µm mesh and moistened to 5.0 % (kg water/kg dry solid). Thirdly, prismatic specimens of 1.0 cm thickness, 1.0 cm width and 4.0 cm length were dry-pressed at 450 kg·cm<sup>-2</sup> in a laboratory uniaxial press (Casmon S.A., Spain) and dried in an oven at 110 °C. Finally, the test specimens were sintered in a laboratory furnace (RHF1600, Carbolite Furnaces, UK).

Bulk density of green and sintered ceramic bodies was measured by Archimedes' method. The densification was calculated according to German [22] as the change in bulk density due to sintering divided by the change needed to obtain a pore-free solid. Resistivity was measured with a resistance meter HIOKI RM 3545, averaging ten measurements in each specimen. The microstructure was analyzed by FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) from polished sections of selected specimens, which in some cases were thermally etched before the analysis.

In the first series of experiments, all compositions were calculated to maintain a 98.5/1.5 ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio in the sintered specimens, except the aluminium-free composition which was used as a reference (Table 1).

Table 1. Compositions used in the first series of experiments.

Reference	ZnO (mol.%)	Aluminium precursor	
		Type	mol.%
M	98.50	Micro-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50
N	98.50	Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50
C	98.50	Colloidal-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50
H	97.04	Aluminium nitrate	2.96
R	100	-	-

Some variations were introduced in the mixing step for compositions C and H. In the case of the mixture with colloidal alumina (composition C), the pH of the water was equalized to that of the colloidal dispersion by a small addition of nitric acid in order to avoid colloid's gelation. In the case of the composition with aluminium nitrate (composition H), 20 mL of ammonia were added after mixing

to precipitate aluminium hydroxide and the suspension was mixed again for 10 min with the objective was to generate small and well dispersed particles of aluminium hydroxide. SEM analysis of the mixture confirmed the high degree of homogeneity (not shown). The sintering was performed with a thermal treatment designed in previous experiments, characterized by a heating rate of  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  up to maximum temperature ( $T_{\text{max}}$ ), then a dwell time of 6 hours at  $T_{\text{max}}$  and finally a natural cooling. Different maximum temperatures were evaluated for every composition between  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . An exception was composition H, which was sintered with a heat treatment characterized by additional steps at low temperature (up to  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) to avoid the breakage of the specimens under the pressure of the gases released by some compounds present as result of the reaction between ammonia and aluminium nitrate (see experimental results section).

However, these changes did not modify the high temperature section of the cycle (final heating rate and soaking time at  $T_{\text{max}}$ ). Two of the alumina precursors were selected for next stage.

In the second part of this work, and using the same experimental procedure described above, the  $2^5$  design of experiments described in table 2 was carried out (according to Box et al. [17]). The effects of the five variables were evaluated and, as a result, the most favorable  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor was selected. Finally, additional experiments with the selected alumina precursor were carried out, modifying precursor's proportion and soaking time, to analyze the stability of the resistivity and densification around the optimum identified in the previous stage (Table 3).

## Experimental results and discussion

Weight loss evolution as a function of  $T_{\text{max}}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -precursor (Figure 1) showed a subtle effect of the first variable and a noticeable effect of the second one. The five compositions slightly increased the weight loss as sintering temperature increased, pointing to a very small rate of volatilization of ZnO in the studied interval (the mean of the slopes was  $0.0004\text{ wt.}\% \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ).

Considering that the Al-free composition showed a weight loss practically equal to the PVA's proportion in every composition (0.8 wt.%), the main effect over weight loss was due to alumina precursors. Micrometric alumina barely modified weight loss, but nanometric and colloidal alumina provoked slight increases, probably due to different amounts of adsorbed water.

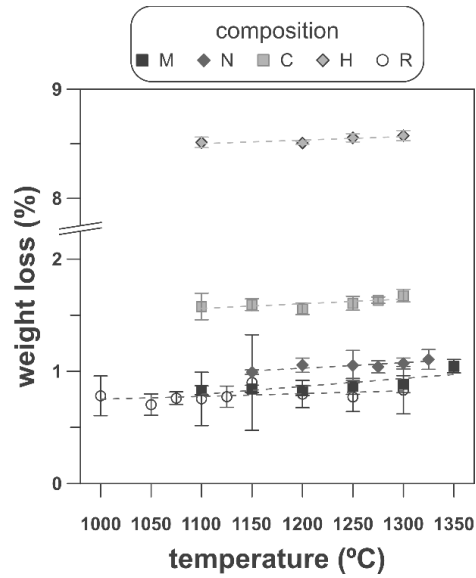


Figure 1. Evolution with  $T_{max}$  of the sintering weight loss of the specimens of the five compositions.

The strongest effect was showed by composition H, whose thermogravimetric analysis showed three thermal losses in the 25 - 150 °C, 150 - 223 °C and 223 - 500 °C intervals (Figure 2). The first loss could be assigned to adsorbed water, the second to ammonium nitrate volatilization (boiling point of pure  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  is 210 °C according to Chaturvedi et al. [23]) and the third to aluminium hydroxide decomposition according to Temuujin et al. [24]. That gas releases justified the change in the thermal treatment for sintering composition H specimens.

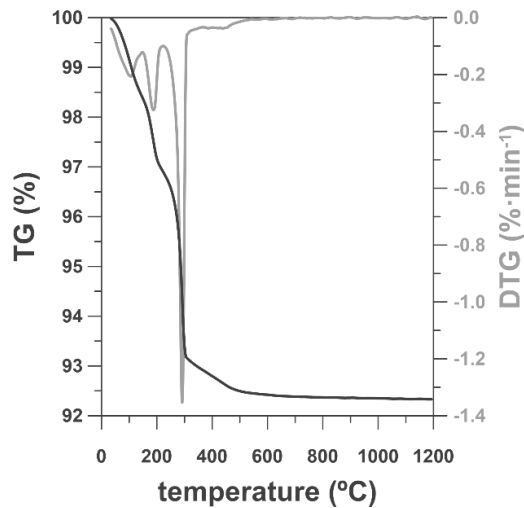


Figure 2. Thermogravimetric analysis of composition H.

The effect of the alumina precursor was also noticed in the densification, but temperature had similarly a strong effect over this parameter (Figure 3). The Al-free composition (R) densified nearly completely in the 1100 °C - 1250 °C interval, showing a slightly parabolic trend. This high densification was reflected in the microstructure (Figure 4), which is characteristic of the last stage of sintering (large grains and some isolated pores). The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition can be described in broad lines as a combination of a shift of the parabola to higher temperatures and an increase in their curvature. Consequently, the low temperature branch approaches a straight line, and the maximum densification is displaced out of the explored T<sub>max</sub> interval.

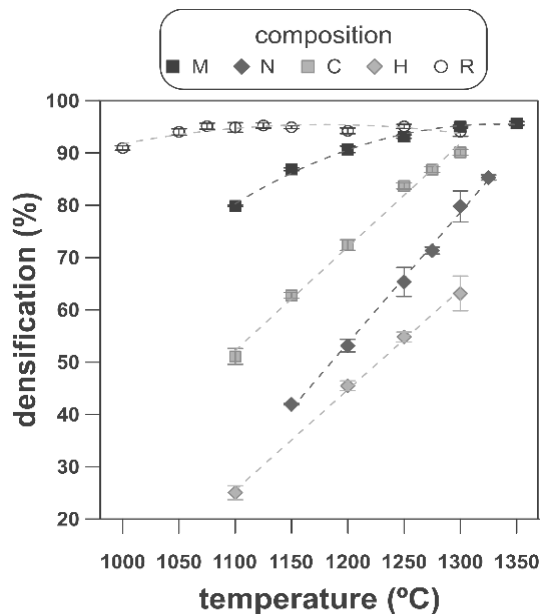


Figure 3. Evolution with T<sub>max</sub> of the densification of the specimens of the five compositions.

Micrometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> had the lowest effect (composition M), as it shifted the temperature of maximum densification to 1350 °C and increased the slope of the densification-temperature curve. This change was reflected in the mixture of large and small pores, which is the characteristic of its microstructure. In addition, the grains were smaller than the ones of Al-free composition, but the alumina particles were not clearly distinguished. Colloidal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nanometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and aluminium hydroxide, in this order, displaced progressively the curve towards lower densifications in the explored interval. Specimens' microstructures changed in parallel. Instead of large, rounded pores, there were a lot of small pores, but their mean size increased, and the grain size decreased, as colloidal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was substituted by nanometric Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or aluminium hydroxide.

In addition, it also seemed that aluminium hydroxide provoked some defects along the dry-pressing step. Obviously, the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursors delays sintering, but its size and degree of dispersion modulates the effect. Colloidal alumina and nanometric alumina were expected to provoke the most noticeable effects, but their dispersion was not perfect as showed the SEM images. Both precursors tend to form agglomerates that survive the mixing process (darker areas in the SEM images). By the contrary, aluminium hydroxide mixes better and, consequently, their effect over densification is the strongest.

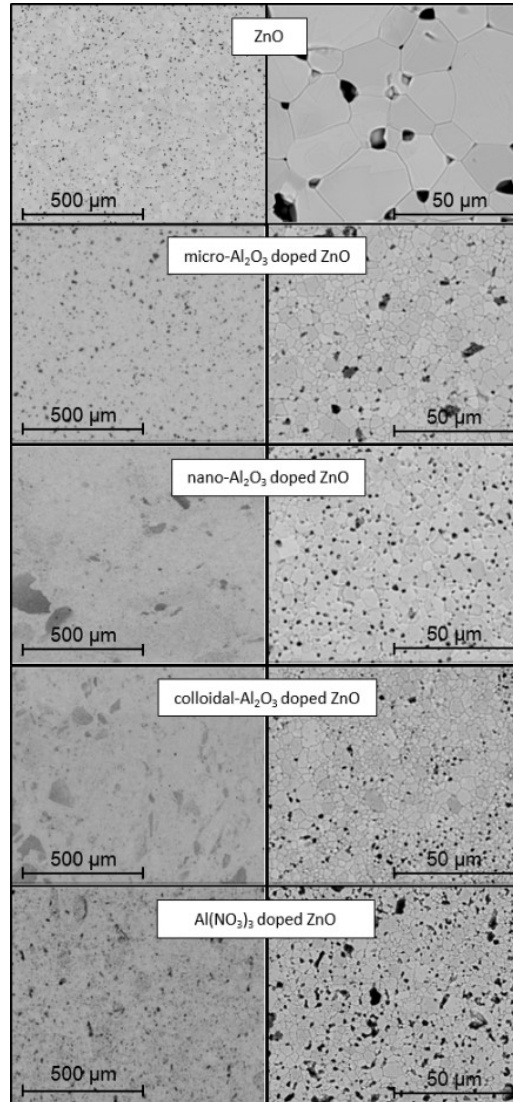


Figure 4. Microstructure of polished sections of the specimens of the five compositions, which had reached the maximum densification in the explored temperature interval.



X-ray diffraction of the specimens sintered at 1300 °C showed that the main phase was zincite (wurtzite-type ZnO) in all the samples (Figure 5, left). There is also a small proportion of gahnite (spinel-type ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in the Al-containing specimens as a secondary phase, but no signal of free aluminium oxide. In addition, the reflections of zincite show a slight displacement in the Al-containing specimens with respect to the Al-free reference (Figure 5, right), which is a hint of the solid solution formation. The proportions of spinel or solid solution are very small, so they are difficult to measure with precision, but the similarity in the area of the spinel reflections suggest that the aluminium precursor reacts quickly with ZnO to generate spinel, independently of the nature of Al precursor. However, spinel formation is a slower process, which cannot end in the time used in experiments.

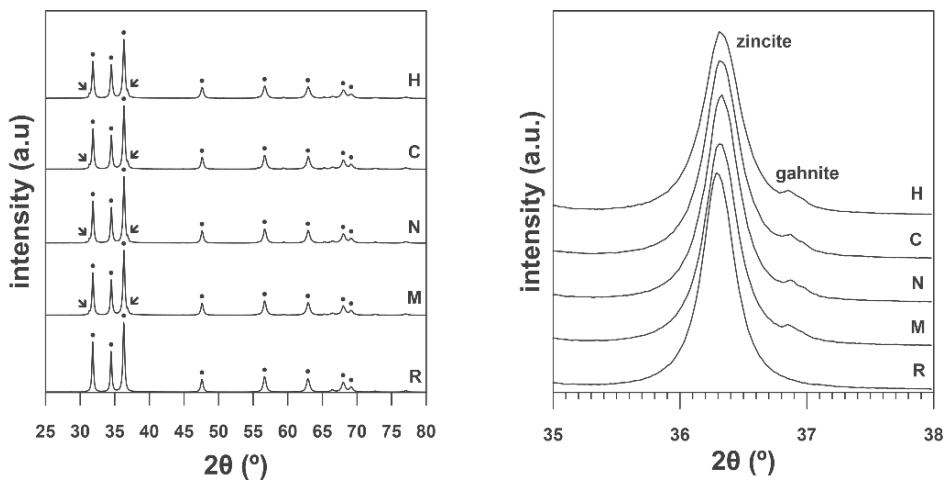


Figure 5. X-ray diffraction of the sintered specimens of the five compositions.

Alumina precursor also had a strong effect over electrical resistivity ( $\rho$ ), as it changed completely the shape and location of the curve  $\rho = f(T_{\max})$  of ZnO (Figure 6).

Resistivity of the sintered specimens of undoped zinc oxide showed a not very pronounced minimum around 1050 °C ( $\approx 2 \Omega \cdot \text{cm}$ ), while resistivity values are maintained within a range of approximately one order of magnitude. Theoretically, Al doping must reduce the resistivity's values by the formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO solid solution.

However, the actual effect depended on the type of precursor, since, as visualized in the microstructures, each one interacted differently with ZnO. The analysis of the  $\rho = f(T_{\max})$  curves and the microstructures allowed to formulate a hypothesis about the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursor. In the low sintering temperature

interval, the effect of alumina precursor was a reduction of densification by one hand, and a negligible formation of the solid solution by the other.

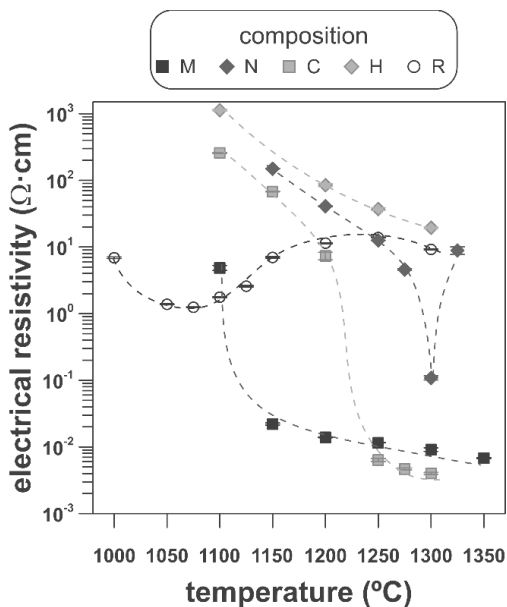


Figure 6. Evolution with sintering temperature of the electrical conductivity of the specimens of the five compositions.

As a result, the resistivity was higher than the one corresponding to undoped ZnO sintered at the same  $T_{max}$ , which was more densified. At some sintering temperature, a continuous path of solid solution was formed as a result of the combination of higher densification and solid solution formation, which led to a significant reduction in resistivity (about two orders of magnitude, reaching values around  $1 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ ). For higher sintering temperatures, the resistivity decreased a little more as a higher proportion of solid solution was formed, although the densification did not increase greatly. Obviously, the critical temperature was different for every  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor tested. In the case of micrometric alumina this temperature was around 1150 °C, 1250 °C for colloidal alumina and 1300 °C for nanometric alumina. This critical point was not attained for aluminium hydroxide in the explored  $T_{max}$  interval. However, it was estimated to be higher than 1400 °C by extrapolation of the densification =  $f(T_{max})$  function, considering that the three critical temperatures obtained corresponded to densifications around 80 %.

According to this hypothesis, the lower resistivity value obtained with colloidal alumina with respect to micrometric alumina at 1300 °C was due to a higher proportion of solid solution, favored by the higher reactivity of colloidal particles, as its densification is slightly lower. The behavior of composition N

deviated from the hypothesis, as there was a sharp increase in resistivity after the critical point (this experiment was replicated to confirm the unexpected result). An explanation could be proposed from the microstructure of composition N's specimens, in which nanoparticles formed agglomerates and were not fully dispersed.

Firstly, there was an incipient formation of the solid solution at  $T_{\max}$  1300 °C, which reduced the resistivity. Secondly, a layer of insulating spinel ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) could have been formed in the alumina-zinc oxide interphase at higher temperatures, with increased the resistivity up to the values of the undoped zinc oxide, because this material would be the only path for electron transfer.

Considering the previous results, an acceptable compromise was needed between sintering temperature and the precursor of alumina to obtain specimens with low resistivity and high densification. In this sense, compositions M and C managed to improve the Al-free composition's resistivity (reaching values close to  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ), without reducing densification too much, and employing an affordable  $T_{\max}$  interval (1200 - 1300 °C).

Consequently, compositions M and C were selected as a basis for a  $2^5$  factorial experimental design intended for selecting the most suitable precursor, as well as the operating parameters with the greatest effect on densification and resistivity. In addition to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  precursor and  $T_{\max}$ , the precursor's proportion, heating rate and soaking time effects, were also investigated (Table 2).

Table 2: Factorial experimental design 25. Two levels for 5 variables: aluminium precursor, proportion, heating rate, maximum temperature, and soaking time (coded as A, %, r, T and t respectively).

Level	Aluminium precursor	Proport. (mol.%)	Heating rate ( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$T_{\max}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Soaking time (h)
-1	Micro- $\text{AlO}_3$	1	5	1200	1
+1	Coll.- $\text{Al}_2\text{O}_3$	3	15	1300	6

Results showed that micrometric alumina's addition led to a more robust response, specially at the lowest proportion, as densification and resistivity had a low dependence on thermal treatment's parameters (Figure 7 and Figure 8).

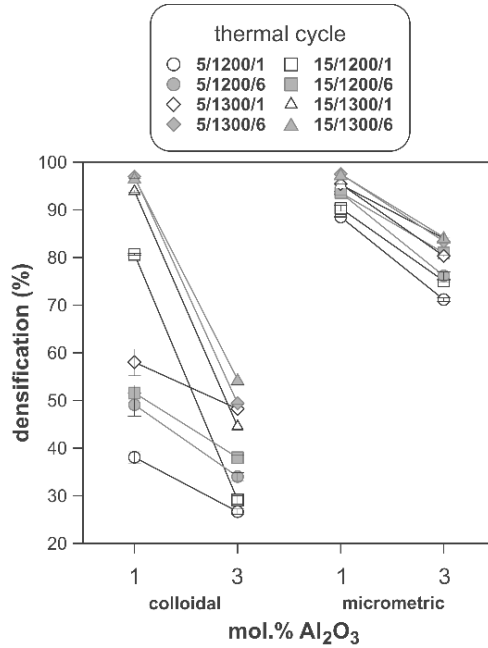


Figure 7. Specimens' densification as a function of the percentage of alumina (colloidal or micrometric) and thermal cycle parameters (heating rate /  $T_{max}$  / soaking time).

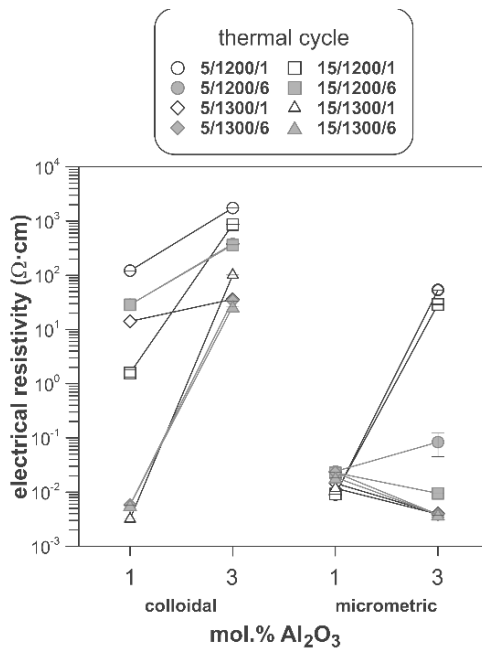


Figure 8. Specimens' electrical resistivity as a function of the percentage of alumina (colloidal or micrometric) and thermal cycle parameters (heating rate /  $T_{max}$  / soaking time).

The highest proportion of micrometric alumina allowed a small improvement in resistivity, but with the counterpart of more energetic thermal cycles and a reduction in densification. In the case of colloidal alumina (composition C), densification and resistivity were very sensitive to its proportion, as well as to the parameters of sintering's thermal cycle, being system's response clearly less robust. However, it was possible to obtain densifications and resistivities of the same order as the best values obtained with micrometric alumina under certain conditions (lowest proportion of colloid and thermal cycles characterized by high values of  $T_{\max}$ ).

The calculation of the main effects and their interactions, and the evaluation of their significance by ANOVA test (according to Box et al [17], Figure 9 and Figure 10), showed that the precursor (A), its proportion (%) and sintering temperature (T) were the significant main effects for densification and resistivity (in the case of this last property, the main effects and interactions were calculated with the logarithm of its value, given the broad interval of variation that it presented [15]).

In the case of interactions, Ax% interaction (alumina precursor x proportion of precursor) was significant for densification and resistivity, AxT interaction (alumina precursor x  $T_{\max}$ ) was only significant for densification and %xT interaction (proportion of precursor x  $T_{\max}$ ) was only significant for resistivity. Heating rate (r) and soaking time (t) were not significant main factors according to these results and they did not participate in any significant interaction either.

These results confirm in broad lines that a huge number of alumina particles were detrimental for densification and resistivity (a finer alumina and in greater proportion), and a higher sintering temperature could reduce resistivity by favoring the formation of the solid solution.

From the analysis of the previous data it was concluded that the electrodes with better performance were those which have been synthesized at 1300 °C with a heating rate of 15 °C·min<sup>-1</sup>, being doubtful if the soaking time at maximum temperature could be reduced to 1 hour. Both precursors (micrometric alumina and colloidal alumina) generated specimens of low resistivity and almost equal densification values when their content was 1.0 mol.%.

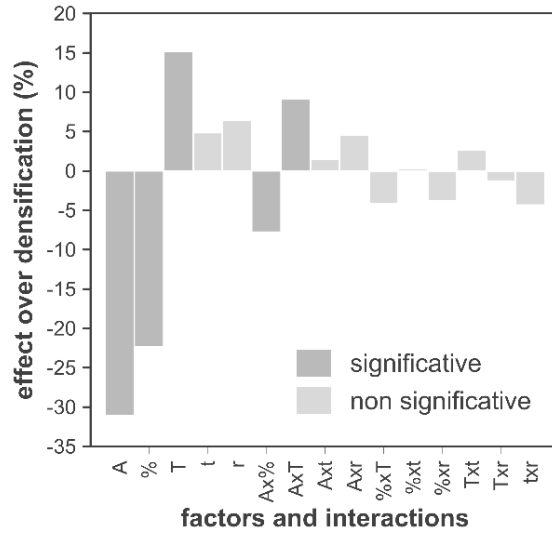


Figure 9. Calculated effects over densification of the five variables of the 2<sup>5</sup> experimental design.

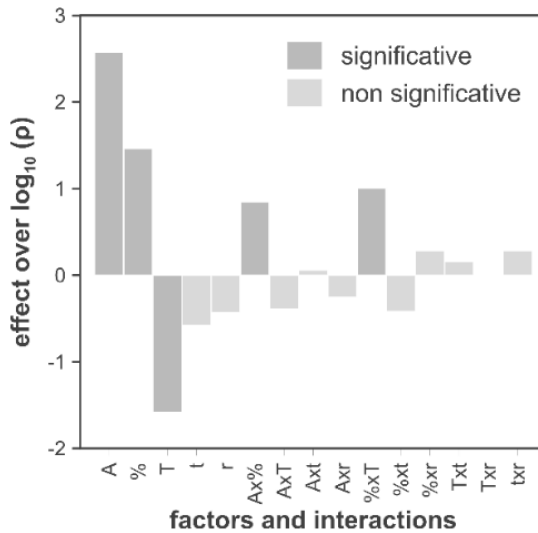


Figure 10. Calculated effects over electrical resistivity of the five variables of the 2<sup>5</sup> experimental design.

However, the composition with 1.0 mol.% of colloidal alumina had a slightly lower resistivity than composition with 1.0 mol.% micrometric alumina, but, apparently, their properties were more sensitive to changes in thermal treatment’s parameters. Since colloidal alumina allowed to attain lower values of resistivity but with greater influence of process parameters, it was considered convenient to analyze whether there was a sufficiently wide operating interval.

A response surface methodology was applied, taking as variables the percentage of colloidal alumina and the soaking time (Table 3), fixing the heating rate in  $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and the maximum temperature in  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Table 3: Experimental design for the third series of experiments.

Level	Colloidal- $\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol.%)	Soaking time (h)
-1	0.5	1
0	1.0	3
1	1.5	6

Results indicated that there was an interval of colloidal alumina content and residence time within which the lowest resistivity values are achieved (1.0 -1.5 mol.% and 1-3 hours, Figure 11). However, the densification does not present such a minimum, but instead presents a decreasing tendency as the amount of colloidal alumina increases, more pronounced the shorter the residence time (Figure 12).

Considering that data obtained with 3 mol.% of colloidal alumina and similar heat treatments (Figure 7) corresponded to higher resistivities and noticeably lower densifications, it was evident that increasing the proportion of colloidal alumina would not improve the desired characteristics. Synthesis conditions must reach a compromise between low resistivity and high densification, which obviously corresponds to colloidal alumina proportions around 1.0 mol.% and residence times at  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  around 3 hours. Outside this interval, at least one of the properties takes inappropriate values.

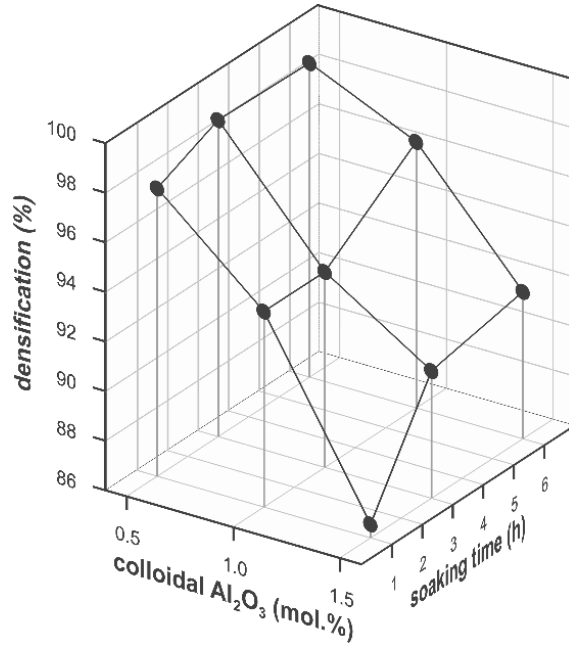


Figure 11. Densification's evolution of the specimens as a function of soaking time and proportion of colloidal alumina.

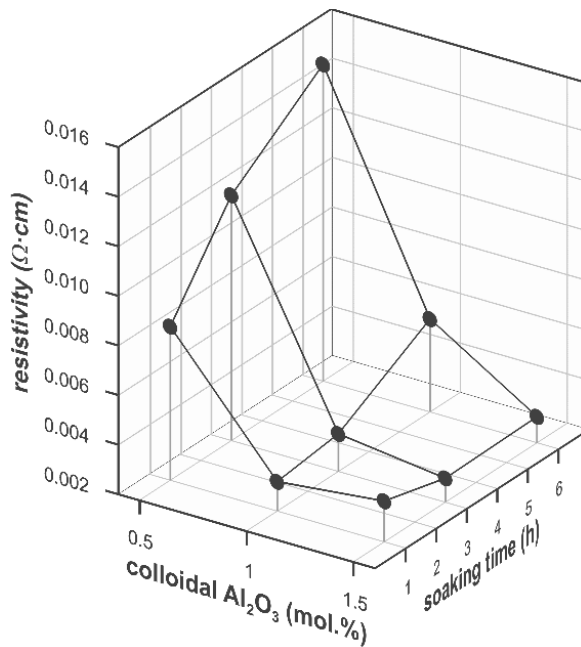


Figure 12. Electrical resistivity's evolution of the specimens as a function of soaking time and proportion of colloidal alumina.



## Conclusions

It was possible to synthesize ceramic electrodes based in aluminium doped zinc oxide by the ceramic method, without using any special technique for shaping of the electrodes or for their sintering.

The aluminium precursor and the maximum temperature of the heat treatment mainly conditioned the densification and resistivity of the sintered electrode. The temperature of maximum densification was shifted to higher values the higher the number of alumina particles incorporated and the smaller their size (from 1100 °C of pure ZnO to around 1400 °C for some alumina precursor). Doping with alumina reduced sintered ZnO's resistivity when enough proportion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO solid solution had been formed. The experiments suggested that this point was reached for densifications higher than 80%, but the interaction between ZnO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depended on the alumina precursor's size of particle or agglomerate.

Consequently, the type of aluminium precursor conditioned the resistivity and densification of ZnO. Between the four precursors tested, micrometric alumina and colloidal alumina were the ones that allowed a better balance between resistivity and densification, employing thermal treatments characterized by affordable maximum temperatures.

Colloidal alumina allowed slightly lower resistivity values to be achieved at the cost of a narrower range of operating conditions than micrometric alumina, but still large enough for the results to be sufficiently reproducible.

## Acknowledgements

The authors thanks to Ministerio de Economía y Competitividad and Fondo Europeo de Desarrollo Regional the support to this research [Plan Nacional de I+D, project Ref. CTQ2015-65202-C2-2-R (MINECO/FEDER)].

## References

- 1) J.A. Barrios, E. Becerril, C. De León, C. Barrera-Díaz, B. Jiménez. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. *Fuel* 149 (2015) 26-33. doi: 10.1016/j.fuel.2014.10.055.
- 2) C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324-1340. doi:10.1039/B517632H.
- 3) C.A. Kent, J.J. Concepcion, C.J. Dares, D.A. Torelli, A.J. Rieth, A.S. Miller, P.G. Hoertz, T.J. Meyer, Water oxidation and oxygen monitoring by cobalt-modified fluorine-doped tin oxide electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8432-8435. doi:10.1021/ja400616a.
- 4) H. Kim, R.C.Y. Auyeung, A. Piqué, Transparent conducting F-doped SnO<sub>2</sub> thin films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films.* 516 (2008) 5052-5056. doi: 10.1016/j.tsf.2007.11.079.
- 5) K. Aijo John, R.R. Philip, P. Sajan, T. Manju. In situ crystallization of highly conducting and transparent ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Vacuum.* 132 (2016) 91-94. doi: 10.1016/j.vacuum.2016.07.035.
- 6) C. Klingshirn, ZnO: From basics towards applications. *Phys. Status Solidi Basic Res.* 244 (2007) 3027-3073. doi:10.1002/pssb.200743072.
- 7) J.S. Liu, C.X. Shan, H. Shen, B.H. Li, Z.Z. Zhang et al., ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6.8 hours. *Appl. Phys. Lett.* 101, 011106 (2012). doi:10.1063/1.4733298.
- 8) A.K. Sood, Z. Wang, D.L. Polla, N.K. Dhar, T. Manzur, A.F.M. Anwar. ZnO nanostructures for optoelectronic applications. In O. Sergiyenko, ed., *Optoelectronic devices and properties*. InTechOpen Ltd. London (2011). doi:10.5772/618.
- 9) Z.L. Wang, J. Song, Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science.* 312 [5571] (2006) 242-246. doi:10.1126/science.1124005.
- 10) H. ming Zhou, D. qing Yi, Z. ming Yu, L. rong Xiao, J. Li, Preparation of aluminium doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties. *Thin Solid Films.* 515 (2007) 6909-6914. doi: 10.1016/j.tsf.2007.01.041.
- 11) K. Hirota, M. Sugimoto, M. Kato, K. Tsukagoshi, T. Tanigawa, H. Sugimoto, Preparation of zinc oxide ceramics with a sustainable antibacterial activity under dark conditions. *Ceram. Int.* 36 (2010) 497-506. doi: 10.1016/j.ceramint.2009.09.026.
- 12) D.C. Look. Progress in ZnO materials and devices. *J. Electron. Mater.* 35 (2006) 1299-1305. doi:10.1007/s11664-006-0258-y.
- 13) D.C. Look. Doping and Defects in ZnO. In C. Jagadish and S.J. Pearton eds. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties and applications*. Elsevier, Amsterdam (2006).

- 14) J. Zhang, W. Zhang, E. Zhao, H.J. Jacques, Study of high-density AZO ceramic target, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 14 (2011) 189-192. doi: 10.1016/j.mssp.2011.02.004.
- 15) G. Fang, D. Li, B.-L. Yao, Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO: Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic target, *J. Cryst. Growth.* 247 (2003) 393-400. doi:10.1016/S0022-0248(02)02012-2.
- 16) H.S. Huang, H.C. Tung, C.H. Chiu, I.T. Hong, R.Z. Chen, J.T. Chang, H.K. Lin. Highly conductive alumina added ZnO ceramic target prepared by reduction sintering and its effects on the properties of deposited thin films by direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films.* 518 (2010) 6071-6075. doi: 10.1016/J.TSF.2010.06.004.
- 17) N. Neves, R. Barros, E. Antunes, J. Calado, E. Fortunato, R. Martins, I. Ferreira, Aluminum doped zinc oxide sputtering targets obtained nanostructures powders: Processing and application. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4381-4391. doi:/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.007
- 18) R. B. Hadj Tahar, Structural and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide films prepared by sol-gel process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 3301-3306. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.08.028
- 19) S. Yang, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, Microstructure, and electrical property of aluminum doped zinc oxide ceramics by isolating current under spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1953-1959. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.027
- 20) G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery.* John Wiley & Sons, Inc. Hoboken (NJ), (2005).
- 21) M.J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre. Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 57 (2018) 119-123. doi:10.1016/j.bsecv.2017.10.006.
- 22) R.M. German. *Sintering theory and practice.* John Wiley & Sons, Inc. New York, (1996).
- 23) S. Chaturvedi, P. N. Dav, Review on thermal decomposition of ammonium nitrate. *J. Ener. Mat.* 31 (2013) 1-26. doi:10.1080/07370652.2011.573523.
- 24) J. Temujin, Ts. Jadambaa, K.J.D. Mackenzie, P. Angerer, F. Porte, F. Riley, Thermal formation of corundum from aluminium hydroxides prepared from various aluminium salts. *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 301-304.



## 5.2 Artículo 2

---

Estudio del carbonato de litio como ayuda de sinterización para óxido de estaño mediante diseños de experimentos: variables principales y cambios microestructurales





## Estudio del carbonato de litio como ayuda de sinterización para óxido de estaño mediante diseños de experimentos: variables principales y cambios microestructurales

**Autores:** M.-J. Sánchez-Rivera, M.J. Orts, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

**Revista:** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. BSECV, Article in Press.

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2022.04.003

### RESUMEN

El óxido de estaño es uno de los materiales más estudiados dado su extenso campo de aplicación. De entre sus propiedades cabe destacar, su alta conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión, de ahí que entre sus aplicaciones se encuentre la de electrodo cerámico. Sin embargo, su baja capacidad de densificación dificulta su uso. Como consecuencia, se requieren técnicas avanzadas o aditivos de sinterización que faciliten la obtención de piezas con baja porosidad. Hasta el momento han sido muchos los aditivos estudiados,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{MnO}_2$ , entre otros. En este trabajo se estudia el proceso de sinterización de piezas de  $\text{SnO}_2$  a las que se ha incorporado  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como aditivo de sinterización, el cual genera fase líquida, por ser uno de los aditivos en cuyo estudio se ha profundizado en menor medida. A través de diseños factoriales de experimentos  $2^n$ , se han determinado los efectos de los diferentes parámetros del ciclo de cocción (temperatura máxima, velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia), así como la cantidad de aditivo de sinterización, sobre la evolución de la contracción volumétrica. Los resultados muestran que la incorporación del carbonato de litio, en porcentajes superiores al 1 % molar, no es favorable para la densificación. Respecto a los parámetros de cocción, resultan recomendables tratamientos térmicos a elevada temperatura (1300 °C) con tiempos de permanencia moderados (1 hora), mientras que la velocidad de calentamiento ejerce una menor influencia. En estas condiciones se obtiene una microestructura de poros cerrados y redondeados, donde queda encerrada una fase residual cuya reducida proporción impide su caracterización.





BSECV. Article in Press

## **Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes**

### **Estudio del carbonato de litio como ayuda de sinterización para óxido de estaño mediante diseños de experimentos: variables principales y cambios microestructurales**

María-José Sánchez-Rivera<sup>a</sup>, María José Orts<sup>a,b</sup>, Valentín Pérez-Herranz<sup>c</sup>, Sergio Mestre<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department. Universitat Jaume I. Castellón, Spain.

<sup>b</sup> University Institute of Ceramic Technology. Universitat Jaume I. Castellón, Spain.

<sup>c</sup> Polytechnic University of Valencia. Valencia. Spain.

e-mail adress: mariajose.sanchez@itc.uji.es (M.-J. Sánchez-Rivera).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2022.04.003>

#### **Abstract**

Tin oxide is one of the most extensively studied semiconductor materials due to its broad field of applications. On the one hand, its high conductivity and its corrosion resistance are the most remarkable properties. Therefore, one of the most developed uses in the recent decades has been as ceramic electrode for electrooxidation process. On the other hand, its poor sinterability hinders a broader use. As a result, the use of advanced techniques or sintering aids for obtaining low-porosity specimens is necessary. So far, many additives have been studied,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  or  $\text{MnO}_2$ , among others. In the present work, the sintering behavior of  $\text{SnO}_2$ -based powder, containing  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  as a sintering aid, which generates a liquid phase, has been analyzed, since it is one of the additives that has been studied to a lesser extent. The effect of the amount of sintering aid just like the thermal treatment parameters (maximum temperature, heating rate and soaking time) on volumetric contraction's evolution has been studied through a factorial experiment designs  $2^n$ . The results show that an amount of lithium carbonate greater than 1 mol.% is unfavorable to densification. With regards to the thermal cycle's parameters, it is advisable to have thermal treatments at high temperatures (1300 °C) with

moderate soaking times (1 hour), as maximum temperatures have the biggest influence on the densification followed by soaking time while the heating rate has a lesser influence. Under these conditions, a microstructure of closed and rounded pores is obtained, in which a residual phase is enclosed, but the small proportion of which prevents its characterization.

## Keywords

Ceramic oxides, sintering, ceramic oxides, sintering aid, semiconductor.

## Resumen

El óxido de estaño es uno de los materiales más estudiados dado su extenso campo de aplicación. De entre sus propiedades cabe destacar, su alta conductividad eléctrica y su resistencia a la corrosión, de ahí que entre sus aplicaciones se encuentre la de electrodo cerámico. Sin embargo, su baja capacidad de densificación dificulta su uso. Como consecuencia, se requieren técnicas avanzadas o aditivos de sinterización que faciliten la obtención de piezas con baja porosidad. Hasta el momento han sido muchos los aditivos estudiados,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{MnO}_2$ , entre otros. En este trabajo se estudia el proceso de sinterización de piezas de  $\text{SnO}_2$  a las que se ha incorporado  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como aditivo de sinterización, el cual genera fase líquida, por ser uno de los aditivos en cuyo estudio se ha profundizado en menor medida. A través de diseños factoriales de experimentos  $2^n$ , se han determinado los efectos de los diferentes parámetros del ciclo de cocción (temperatura máxima, velocidad de calentamiento y tiempo de permanencia), así como la cantidad de aditivo de sinterización, sobre la evolución de la contracción volumétrica. Los resultados muestran que la incorporación del carbonato de litio, en porcentajes superiores al 1 % molar, no es favorable para la densificación. Respecto a los parámetros de cocción, resultan recomendables tratamientos térmicos a elevada temperatura (1300 °C) con tiempos de permanencia moderados (1 hora), mientras que la velocidad de calentamiento ejerce una menor influencia. En estas condiciones se obtiene una microestructura de poros cerrados y redondeados, donde queda encerrada una fase residual cuya reducida proporción impide su caracterización.

## Palabras clave

Óxidos cerámicos, sinterización, aditivo de sinterización, semiconductor.

## Introduction

Tin oxide is a material whose remarkable physicochemical properties, including its high conductivity (n-type semiconductor) and resistance to corrosion, allow it to be used in a wide range of sectors. Traditionally, it has been used in the ceramic industry as a raw material to produce pigments [1] and as opacifier in glazes [2]. But nowadays its use has been extended to the field of electronic and chemical industries, becoming a widely used material in the production of gas sensors [3,4] or components that require high resistance to chemical corrosion [5]. In the latter case, the production of electrodes for the processing of aluminium by electrolysis is noteworthy [6,7]

However, tin oxide is also known to sinter without densifying [8], which makes it difficult to use and requires specific sintering techniques to obtain parts with low porosity, such as hot isostatic pressing [9] or activated sintering [10,11]. Another option is the addition of certain metal oxides that act as sintering promoters to increase densification. In the latter case, the usual mechanism consists of the formation of a eutectic liquid at a low temperature between  $\text{SnO}_2$  and the sintering additive, thus favoring a sintering in the presence of liquid phase. Several metal oxides have been studied in recent years for this purpose, including  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  or  $\text{MnO}_2$ , among others [12-17].

In a previous work, the sintering process of  $\text{SnO}_2$  electrodes to which  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  had been incorporated as a sintering additive was analyzed [18]. In the present work, we study the influence of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  as sintering aid over the sintering process of  $\text{SnO}_2$  with the aim to compare the results with the obtained ones in the aforementioned publication, since lithium oxide is an abundant material, not very expensive, with a high electrochemical potential, which does not contribute color when introduced into a composition and which, despite having been mentioned, has not received as much attention as those mentioned above.

Respect to the sintering process,  $\text{Li}_2\text{O}$  has been proposed as a dopant for  $\text{SnO}_2$  [19], concretely for obtaining transparent conducting films by spray pyrolysis [20]. In addition,  $\text{Li}_2\text{O}$  can also be proposed as sintering additive for  $\text{SnO}_2$ , under the hypothesis that it generates a liquid phase during the heat treatment. However, this cannot be confirmed from a thermodynamic point of view as the phase diagram of the system  $\text{Li}_2\text{O-SnO}_2$  has not been published (to our knowledge, the only diagram containing both oxides correspond to  $\text{Li}_2\text{O-SnO}_2\text{-SiO}_2$  system, but it does not cover the  $\text{SnO}_2$ -rich zone [21]). As additional data that support the hypothesis, the crystal structures of two mixed oxides in the  $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  system,  $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  and  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  have been described, compounds which have been synthesized by solid state reaction at around 950 °C and 1000 °C respectively [22,23], but their melting temperature has not been reported.

Additionally, one study indicates that  $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  can be sintered at around 800 °C [24]. With these data and considering the melting point of pure  $\text{Li}_2\text{O}$  (1473 °C) [25], it is likely that there is a eutectic in the  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  system capable of generating a liquid phase at moderate temperatures which helps to densify  $\text{SnO}_2$ . In addition, their high melting point could reduce the losses of additive along sintering that are characteristic of other sintering aids as  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [18].

Since lithium oxide reacts violently with water, lithium carbonate was used as an additive in this work. This salt has a melting point of 732 °C and decomposes completely at around 1300 °C. However,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposition is a complex multistage process, which can start at temperatures of the same order as melting point, depending on the composition of the surrounding atmosphere [26]. Thus, the liquid phase generated by the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  melt, although its exact nature depends on the temperature and the surrounding atmosphere, could initiate densification at temperatures lower than those required for  $\text{Li}_2\text{O}$  to form a eutectic, especially if sintering is performed at moderate temperatures. If sintering is performed at temperatures close to the decomposition temperature of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , a eutectic liquid could already be formed, corresponding to the  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Li}_8\text{SnO}_6$  system, which in this case would also facilitate densification. In this sense, the use of lithium oxide as a sintering aid has been described for various materials such as garnets [27,28], samarium-doped ceria [29], or yttrium-doped ceria [30], as well as lithium carbonate for the sintering of calcium carbonate [31]. In the case of doped ceria, which would be the closest system to  $\text{SnO}_2$ , the results suggest that the key role is played by  $\text{Li}_2\text{O}$  from the decomposition of carbonate, but there is no agreement about the mechanism of action.

In this work, the behavior of lithium carbonate as a sintering additive for tin oxide has been analyzed, together with the effects of heat treatment parameters, by means of  $2^n$  factorial designs of experiments [32]. In a first design, the effects of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ratio and heating rate on the sintering evolution during the heating stage have been studied. In a second design, in addition to the aforementioned variables, the effects of maximum temperature and soaking time have been analyzed. From the results obtained, it has been possible to define the variables with the greatest effect on the sintering of  $\text{SnO}_2$  in the presence of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## Experimental procedure

The raw materials used were  $\text{SnO}_2$ , (Quimialmel S.A., purity 99.85 %, Spain) and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Panreac S.A., purity 98 %, Spain). Polyvinyl alcohol (PVA, Mowiol 4-88, Clariant Iberica S.A., Spain) was used as binder for the green specimens. Two compositions A and B were designed, with  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{SnO}_2$  molar ratios of 1/99 and 2/98 respectively (to compare with a previous work, above mentioned, where the molar ratios for the composition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  were the same [18]). The PVA

was added in a proportion of 0.8 g per 100 g of oxides. The raw materials were weighted and then wet homogenized in a planetary mill (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany) at 230 rpm for one hour using water as a fluid. The obtained suspension was dried in a laboratory oven at 110 °C for 24 hours, after which the dried material was disaggregated in an agate mortar until it passed through a 600 µm mesh. The powder was then moistened to a water content of 5 wt.% (dry basis). A fraction of each mixture was used for experiments on a heating microscope (Misura 3, Expert Systems Solutions Srl, Italy). The rest of the mixture was shaped as cylinders (20 mm in diameter and about 5 mm thick) in a laboratory uniaxial press (Robima, Spain), at a pressure of 450 kg·cm<sup>-2</sup>. After drying in a laboratory oven, the specimens were subjected to the selected heat treatments for sintering in an electric laboratory furnace (RHF1600, Carbolite Furnaces Ltd., UK).

The experiments with the heating microscope constituted a 2<sup>2</sup> design in which the factors evaluated were the Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> proportion and the heating rate (keeping the maximum temperature of the test at 1300 °C and taking images every 5 °C). The sintering experiments in the furnace constituted a 2<sup>4</sup> design in which the factors evaluated, in addition to those already mentioned, were the maximum temperature and the soaking time (they correspond to the first three rows of table 1 and to the whole table respectively).

Table 1. Factors and levels of the conducted factorial designs of experiments.

Level	-1	+1
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol.%)	1	2
Heating rate (°C·min <sup>-1</sup> )	5	15
Maximum temperature (°C)	1100	1300
Soaking time (h)	1	4

In this work, the use of heating microscopy is proposed to deduce the behavior of the samples during heating, since this equipment makes it possible to evaluate the shrinkage with respect to the initial section of the specimen by means of image analysis (hereinafter sectional shrinkage,  $S_s$ ), which makes it possible to measure the temperatures when shrinkage starts ( $T_{ss}$ , corresponding to a 1% shrinkage) and the shrinkage ends ( $T_{se}$ , when the specimen stops shrinking). In addition, it has been used to measure the shrinkage corresponding to the point at which the maximum temperature of the

sintering experiments in the furnace was reached. This data allowed to estimate the value of the volumetric shrinkage ( $S_{ve}$ ) to which these values corresponded using the model described in the annex, and thus to compare them with the volumetric shrinkage experienced by the sintered specimens. To obtain this parameter, the bulk density of both dry and sintered specimens was determined using the mercury immersion method (based on Archimedes' principle). From these values, the volumetric shrinkage after each thermal cycle ( $S_v$ ) was calculated. Additionally, these values allow the calculation of relative density and densification (the change in bulk density due to sintering divided by the change required to obtain a porosity-free material).

The crystalline phases present in the sintered specimens were identified by X-ray diffraction to determine whether any mixed oxide of the  $\text{SnO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  system had formed. For this purpose, the specimens were reduced to powder and analyzed with a Theta-Theta D8 Advance (Bruker, Germany), with  $\text{CuK}$  radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ), operating at 45 kV and 40 mA, using a VANTEC-1 detector in a  $2\theta$  range between  $5^\circ$  to  $90^\circ$  (step length of  $0.015^\circ$  at 1.2 s/step). Scanning electron microscopy (FEG-SEM QUANTA200F, FEI Co., USA) was also used to analyse the microstructure in polished sections of the sintered samples, without additional treatments.

## Results and discussion

The shrinkage-temperature curves obtained in the heating microscope (Figure 1), as well as the shrinkage initiation temperatures (Figure 2) allowed estimating the effects of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ratio and the heating rate. Firstly, it was found that the chosen additive allowed  $\text{SnO}_2$  to start sintering during the heating section of the thermal cycle, as under the same conditions a pure tin oxide specimen did not show any shrinkage (the curve of pure  $\text{SnO}_2$  is not included in figure 1 because at  $1300^\circ\text{C}$  it has not yet started to shrink). Secondly, the heating rate slightly affects the position and shape of the curves. By increasing the heating rate from 5 to  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  the shrinkage onset temperature decreases by about  $20^\circ\text{C}$  and the initial slope of the curve decreases. Thirdly, all four curves show an increase in slope around  $1150^\circ\text{C}$  but the final evolution is different. Heating at  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  shows a progressive reduction in the slope from about  $1250^\circ\text{C}$ , while heating at  $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  the slope remains stable almost until  $1300^\circ\text{C}$ . In no case the end of sintering was reached in a definite way, which suggests that the samples would continue to shrink as the temperature increases (or maintain the final temperature of the test for a certain time). No clear effect of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  proportion was seen on the curves, except in the case of the 1 mol.% at the lowest heating rate and in the higher temperature range, where a further decrease in the slope of the curve is seen, leading to a lower final shrinkage. In

contrast, for the higher heating rate, the differences between the two curves are much smaller. Consequently, it follows that there is an important interaction between the lithium carbonate proportion and the heating rate during this part of the heat treatment.

As increasing the heating rate usually delays the onset of sintering in the heating microscopy test, the detected anomaly can be assigned to the melting and decomposition process of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and the subsequent interaction of the generated liquid with the  $\text{SnO}_2$  particles, which could generate the eutectic liquid of the  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Li}_2\text{SnO}_3$  system as a secondary effect. The appearance of a liquid phase causes a rearrangement of the particles under capillary forces if no rigid bridges have previously formed in the structure [33].

However, the significant difference between the melting temperature of lithium carbonate (732 °C) and the onset of shrinkage (from 1.065 °C) seems to indicate that after  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  melting, the liquid phase is either too viscous or does not reach enough proportion to cause particle rearrangement, and the temperature needs to be raised to initiate rearrangement.

Considering that a heating microscope test of pure  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  confirmed the melting point of the bibliography and showed that the liquid has a low viscosity, the second option was the case. This would imply a further advance in the decomposition of the carbonate, and therefore the presence of a higher proportion of  $\text{Li}_2\text{O}$ , which would be the real sintering-promoting agent, if the mechanism is like the case of doped ceria [29,30]. For the lower heating rate, more time would be available for interaction between  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{SnO}_2$ , which could mean a lower proportion of effective liquid phase involved in sintering, thus delaying shrinkage. Conversely, with the higher heating rate, the time available for  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{SnO}_2$  interaction would be shorter, so there could be a higher proportion of effective liquid phase and therefore shrinkage could be initiated at slightly lower temperatures. The lack of a defined effect of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ratio on  $T_{ss}$  would be because this temperature is defined for a fixed shrinkage of 1%, which would depend more on the viscosity of the liquid phase, which in turn depends more on the temperature, than on its ratio.

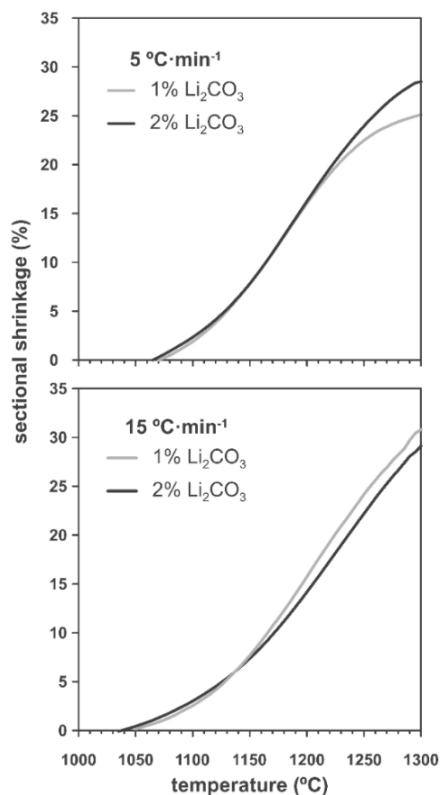


Figure 1. Sectional shrinkage-temperature curves obtained for the two compositions with two different heating rates.

Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	Heating rate (°C/min)	T <sub>ss</sub> (°C)	T <sub>se</sub> (°C)
1	5	1090	1290
	15	1065	1290
2	5	1080	1295
	15	1065	1290

Figure 2. Images obtained on the heating microscope for the two compositions with two different heating rates as well as the shrinkage starts/ends temperatures registered.



The proposed interpretation is supported by the average calcination loss data of the sintered specimens at each temperature, compared to the theoretical values obtained by assuming complete decomposition of the lithium carbonate and combustion of the PVA (Table 2). The specimens sintered at 1100 °C do not reach the theoretical loss, suggesting that the lithium carbonate has not completely decomposed at that temperature, and if it has not done so after treatments of one or four hours, it can be considered that at the end of the heating ramp the proportion of undecomposed lithium carbonate will be even higher. On the contrary, after treatments at 1300 °C the losses are of the same order or slightly higher than the theoretical ones, which points to the complete decomposition of the lithium carbonate. The fact that the losses are slightly higher than the theoretical ones may be due to a slight volatilisation of SnO<sub>2</sub>, which is a consequence of its sintering's mechanism in absence of additives, by surface diffusion at moderate temperatures or transfer of matter through the gas phase at high temperatures [34]. However, a partial volatilization of Li<sub>2</sub>O at 1300 °C cannot be excluded.

Table 2. Comparison between the theoretical loss on ignition and the average values obtained with the heat treatments at each maximum temperature

Loss on ignition (%)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	1	2
Theoretical	1,08	1,38
T <sub>max</sub> = 1100 °C	0,93	1,18
T <sub>max</sub> = 1300 °C	1,12	1,44

The volumetric shrinkage data obtained with the eight thermal treatments showed a very wide range of values, between 22% and 46% approximately (Figure 3), which corresponds to densifications in the range of 29% to 86%. In a first approximation, there are two main groups of experiments, differentiated by the maximum temperature reached during the firing cycle. A dominant effect of this variable in the sintering process is thus revealed, with the highest S<sub>v</sub> values being obtained in the experiments carried out at a maximum temperature of 1300 °C. To evaluate the influence of the rest of the parameters investigated, it is necessary, starting from these data, to calculate the effect of each one of them, as well as the value of their interactions as described by Box et al [32]. Figure 4 shows the main effects and their interactions, highlighting those that an ANOVA analysis has identified as significant. Of the four parameters studied, only the

heating rate is not significant. In addition, among the second-order interactions, the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  proportion with temperature ( $\text{Li} \times \text{T}$ ) and soaking time with temperature ( $\text{t} \times \text{T}$ ) are significant, while none of the higher-order interactions are significant.

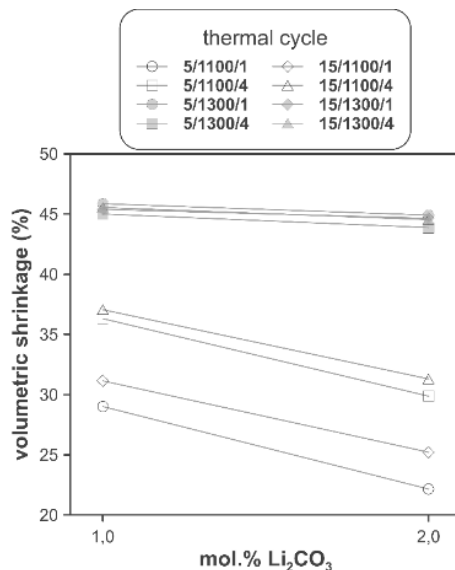


Figure 3. Variation of volumetric shrinkage with the percentage of lithium carbonate for each of the sintering experiments performed (legend: heating rate / maximum temperature / soaking time)

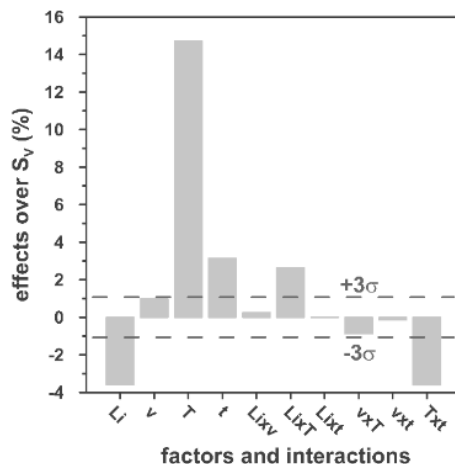


Figure 4. Effect of the analyzed variables and their interactions on the volumetric shrinkage of  $\text{SnO}_2$  specimens.

The statistical calculation suggests that the maximum temperature is the parameter with the greatest influence on the sintering process of tin oxide in the presence of lithium carbonate.

Additionally, the proportion of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  and the soaking time, and their interactions with the temperature would be the rest of the effects to be considered to define sintering conditions. In other words, considering the values of the effects, the best combination of parameters would be to use the high level of temperature and the lower level of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , while the level of time is almost indifferent, since the effect of the  $T_{\text{xt}}$  interaction practically compensates the main effect of time.

This result indicates, on the one hand, that the addition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  is limited to around 1 mol.%, and that, on the other hand, the residence time can be shortened considerably by operating at 1300 °C, but not at 1100 °C. The effect of time is much more evident when comparing the volumetric shrinkage achieved for each set of conditions as a function of dwell time (having considered the shrinkage at the end of the heating ramp as the  $S_{V_e}$  from heating microscope test, Figure 5).

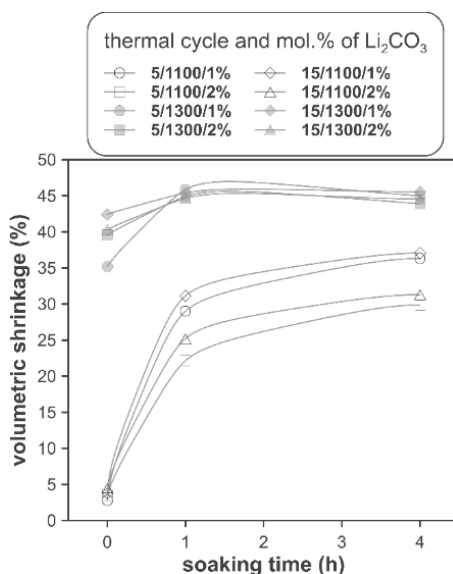


Figure 5. Evolution of volumetric shrinkage as a function of soaking time at  $T_{\text{max}}$  (legend: heating rate / maximum temperature / mol.% of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

The data indicate that when 1300 °C is reached, the shrinkage of the specimens is very close to the maximum shrinkage. This maximum shrinkage seems to be reached within one hour, and if soaking time is prolonged for much longer, a certain tendency towards expansion is observed, which would be an indication

of over-sintering. On the other hand, increasing the heating rate influences the shrinkage reached at the end of the ramp when a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ratio of 1 mol.% is used, but not when the ratio is 2 mol.%. In the case of the specimens sintered at 1100 °C, the differences in the shrinkage reached at the end of the heating stage are not relevant, but there is a clear effect of soaking time. Under these conditions, it is clearly favorable to use the lower  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ratio and the higher heating rate, although it is obviously not possible to reach such high values of volumetric shrinkage as those obtained at the highest temperature, in the range of dwell times explored. These results suggest that the mechanisms involved in densification are highly temperature dependent.

The changes in volumetric shrinkage are clearly reflected in the microstructure of the specimens. The samples sintered at 1100 °C show a microstructure in which the submicronic particles of the  $\text{SnO}_2$  used as raw material are still visible (Figure 6, A), a sign that the initial stage of sintering has not been overcome. These specimens show the presence of voids that could be assigned to lithium carbonate particles that have melted, decomposed, and interacted with the surrounding  $\text{SnO}_2$  particles, generating a more densified zone. The darker grey level of the material surrounding the pore is consistent with the lower atomic weight of Li, but this could not be confirmed because this element cannot be detected by EDX. By contrast, the specimens sintered at 1300 °C show a microstructure with grains much larger than the original  $\text{SnO}_2$  particles and rounded closed pores (Figure 6, B), characteristic of sintering's final stage. Darker areas can be detected in these specimens, which can be assigned to high Li concentrations, indicating that during sintering there was a liquid phase which facilitated densification, and which has remained embedded in the microstructure, possibly in a glassy form, since no crystalline phase containing lithium has been detected by XRD, even in the composition richest in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  sintered under the most energetic conditions (Figure 7). However, given the low proportion of  $\text{Li}_2\text{O}$  in the compositions (below 1 wt.%), the presence of lithium-containing crystalline phases cannot be completely ruled out as they would possibly be below the detection limit of this technique.

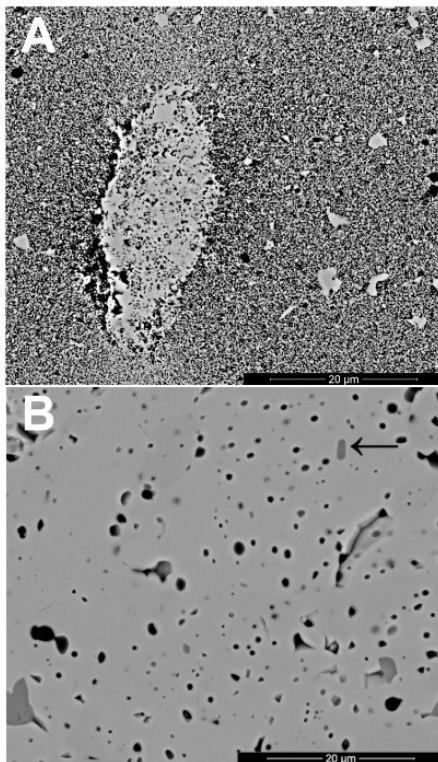


Figure 6. Photograph of a section of a specimen A) composition A sintered for 1 hour at 1100 °C (heating at 5 °C·min<sup>-1</sup>); and B) composition B sintered for 4 hours at 1300 °C (heating at 5 °C·min<sup>-1</sup>). One of the possible areas of lithium accumulation is highlighted.

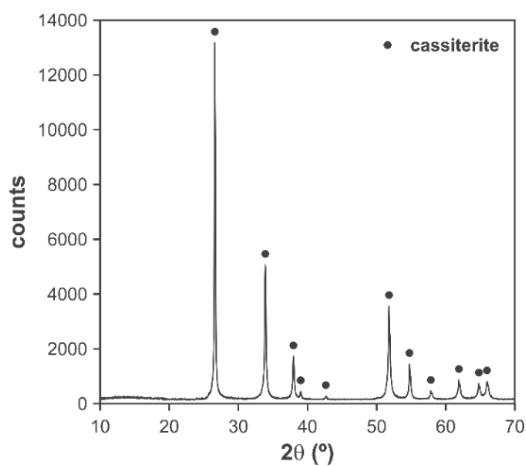


Figure 7. Diffractogram a micronized specimen of composition B sintered for 4 hours at 1300 °C with heating at 5 °C·min<sup>-1</sup> (PDF file 04-008-8135).

Results indicate that the effectiveness of lithium carbonate as a sintering agent is possibly due to the formation of a liquid phase, which is more active at higher temperatures, which is probably related to a higher progress of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  decomposition reaction. This reaction generates  $\text{Li}_2\text{O}$ , which would be the real sintering agent, as described in the case of  $(\text{Sm,Ce})\text{O}_2$  [29].

In addition, the high volatility of  $\text{Li}_2\text{O}$  would facilitate its diffusion throughout the volume of the specimens at the higher operating temperature [35]. As the SEM images show, the presence of rounded pores, as well as the presence of areas with darker shades, are consistent with sintering in the presence of a liquid phase, part of which has been encapsulated between the  $\text{SnO}_2$  grains. Whether this liquid phase has generated any compounds of the  $\text{SnO}_2$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  system or has remained as an amorphous liquid could not be discerned with the employed instrumental techniques due to their small proportion.

In general terms, lithium carbonate is an additive that facilitates the sintering of tin oxide, reaching values close to total densification, specifically volumetric contractions in the region of 46% in the most favorable conditions, which correspond to densifications of 86% and relative densities of 93%.

Comparing these results with those obtained in a previous publication, better densification values were obtained with lithium oxide as a dopant than with bismuth oxide [18], with which the best results were around 45% densification, due to the high degree of volatilisation of the latter during the sintering process. Obviously, this study does not reach relative densities around 99% as obtained with a 0,5 mol.% of  $\text{CoO}$  [15] but the sintering cycle could be improved using the obtained information, to approximate these values. On the other hand, comparison with zinc oxide showed that for the same molar proportion of doping as used in this work, it was necessary sintering temperatures higher than 1400 °C to obtain relative densities around 97-98 % [36].

Consequently, the use of  $\text{ZnO}$  as sintering aid at lower temperatures could give relative densities not far from the ones obtained with lithium carbonate. From the economic point of view, using  $\text{CoO}$  as sintering aid is more expensive than  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , whereas  $\text{ZnO}$  is cheaper. As a consequence, lithium carbonate could be an economic alternative to  $\text{CoO}$  when high densifications are not necessary, but the election between lithium carbonate and zinc oxide would need a detailed study.

## Conclusions

Lithium carbonate promotes the densification of tin oxide, although the result depends on its proportion and the parameters of the heat treatment (heating rate, maximum temperature, and soaking time).

The experimental designs carried out have made it possible to evaluate the degree of influence of each of the variables studied on the sintering process, determining that the most important factor to consider when designing a heat treatment to obtain high densification is the maximum temperature, followed by the proportion of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , the residence time at  $T_{\text{max}}$  and the interaction between the proportion of additive and the  $T_{\text{max}}$ . Specifically, relative density values of 93% can be achieved with an additive percentage of 1 mol.%, using a maximum temperature of 1300 °C and short soaking times (1 hour).

In addition, relative densities close to the maximum values can be obtained only with the heating section. This results in a microstructure of closed, rounded pores, in which a residual phase is enclosed, most likely including part of the lithium introduced, but whose exact nature has not been determined.

## Acknowledgements

The authors of this paper would like to thank the Ministry of Economy and Competitiveness and the European Regional Development Fund for supporting this research [Plan Nacional de I+D, project Ref. CTQ2015-65202-C2-2-R (MINECO/FEDER)].

## Annex

The volumetric shrinkage of the fired specimens has been related to the sectional shrinkage recorded under the heating microscope by the following assumptions.

Given the mass and bulk density of both pressed and sintered specimens, the volumetric shrinkage ( $S_V$ ) is obtained with the following equation.

$$S_V = \frac{V_P - V_S}{V_P} = \frac{\frac{m_P}{\rho_P} - \frac{m_S}{\rho_S}}{\frac{m_P}{\rho_P}}$$

Where  $V_P$  and  $V_S$  are the volume of the pressed and sintered specimen respectively,  $m_P$  and  $m_S$  their masses and  $\rho_P$  and  $\rho_S$  their bulk densities.

The heating microscope, on the other hand, measures the variation in the cross-section of the specimen. As the specimen is cylindrical in shape, its side section is a rectangle of height  $h$  and base equal to twice the radius  $R$ . Assuming that during sintering the height/radius ratio remains constant and equal to  $\alpha$ , the volumetric and surface shrinkage of the specimen is given by the following expressions:

$$S_V = \frac{\pi R_0^2 h_0 - \pi R_T^2 h_T}{\pi R_0^2 h_0} = \frac{\pi \alpha R_0^3 - \pi \alpha R_T^3}{\pi \alpha R_0^3} = 1 - \left(\frac{R_T}{R_0}\right)^3$$

$$S_S = \frac{2R_0 h_0 - 2R_T h_T}{2R_0 h_0} = \frac{\alpha R_0^2 - \alpha R_T^2}{\alpha R_0^2} = 1 - \left(\frac{R_T}{R_0}\right)^2$$

Where  $R_0$  and  $h_0$  are the initial radius and height of the specimen, and  $R_T$  and  $h_T$  are the radius and height when a given temperature  $T$  is reached.

With this reasoning the two measurements of shrinkage can be related.

$$\frac{R}{R_0} = \sqrt{1 - S_S} = \sqrt[3]{1 - S_V} \rightarrow S_{Ve} = 1 - \sqrt[2]{(1 - S_S)^3}$$

Consequently, it is possible to estimate the volumetric shrinkage of the specimens that would correspond to a given value of sectional shrinkage measured with the heating microscope.



## Bibliography

- [1] C. Molinari, S. Conte, C. Zanelli, M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi, Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, *Ceram. Int.* 46 (2020) 21839–21872. doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.302.
- [2] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz, Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 2871–2875. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02170.x.
- [3] ASM International. Handbook Committee., *Engineered materials handbook*, (1987) 1217.
- [4] P.P. Tsai, I.-C. Chen, M.H. Tzeng, Tin oxide (SnO<sub>x</sub>) carbon monoxide sensor fabricated by thick-film methods, *Sensors Actuators B Chem.* 25 (1995) 537–539. doi:10.1016/0925-4005(95)85116-X.
- [5] S. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matiasovsky, Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 1673–1676. doi:10.1007/BF00544681.
- [6] L. Cassayre, T.A. Utigard, S. Bouvet, Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes, *Jom.* 54 (2002) 41–45. doi:10.1007/BF02701696.
- [7] A.M. Popescu, S. Mihaïu, S. Zuca, Microstructure and Electrochemical Behaviour of some SnO<sub>2</sub>-based Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* 57 (2002) 71–75. doi:10.1515/zna-2002-1-210.
- [8] E. Medvedovski, Tin oxide-based ceramics of high density obtained by pressureless sintering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8396–8405. doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.185.
- [9] S.J. Park, K. Hirota, H. Yamamura, Densitication of nonadditive SnO<sub>2</sub> by hot isostatic pressing, *Ceram. Int.* 10 (1984) 116. doi:10.1016/0272-8842(84)90013-0.
- [10] D. Nisiro, G. Fabbri, G.C. Celotti, A. Bellosi, Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2727–2742. doi:10.1023/A:1024459307992.
- [11] Z.M. Jarzebski, Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 199C. doi:10.1149/1.2133010.
- [12] C.R. Foschini, L. Perazolli, J.A. Varela, Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5825–5830. doi:10.1023/B:JMSC.0000040095.03906.61.
- [13] R. Parra, C.M. Aldao, J.A. Varela, M.S. Castro, The role of oxygen vacancies on the microstructure development and on the electrical properties of SnO<sub>2</sub>-based varistors, *J. Electroceramics.* 14 (2005) 149–156. doi:10.1007/s10832-005-0879-1.

- [14] M.R. Cássia-Santos, V.C. Sousa, M.M. Oliveira, F.R. Sensato, W.K. Bacelar, J.W. Gomes, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, Recent research developments in SnO<sub>2</sub>-based varistors, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 1-9. doi:10.1016/j.matchemphys.2003.12.014.
- [15] J.A. Varela, J.A. Cerri, E.R. Leite, E. Longo, M. Shamsuzzoha, R.C. Bradt, Microstructural evolution during sintering of CoO doped SnO<sub>2</sub> ceramics, *Ceram. Int.* 25 (1999) 253-256. doi:10.1016/S0272-8842(98)00032-7.
- [16] J.A. Cerri, E.R. Leite, D. Gouvêa, E. Longo, J.A. Varela, Effect of Cobalt (II) Oxide and Manganese(IV) Oxide on Sintering of Tin(IV) Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (2005) 799-804. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb07949.x.
- [17] E.R. Leite, A.M. Nascimento, P.R. Bueno, E. Longo, U.F. De Sa, Ä. Carlos, P.O. Box, Ä. Carlos, The influence of sintering process and atmosphere on the non-ohmic properties of SnO<sub>2</sub> based varistor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 10 (1999) 1764-1769.
- [18] M.J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre, Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide, *Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 57 (2018) 119-123. doi:10.1016/j.bsecv.2017.10.006.
- [19] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47-154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [20] M.M. Bagheri-Mohagheghi, M. Shokooh-Saremi, Electrical, optical and structural properties of Li-doped SnO<sub>2</sub> transparent conducting films deposited by the spray pyrolysis technique: A carrier-type conversion study, *Semicond. Sci. Technol.* 19 (2004) 764-769. doi:10.1088/0268-1242/19/6/019.
- [21] M.H. A.E., R. R.S., *Phase Equilibria Diagrams: Volume XII, Oxides*, Westerville, 1996.
- [22] Marlene C. Morris, Howard F. McMurdie, Eloise H. Evans, Boris Paretzkin, and Johan H. de Groot, Standard x-ray diffraction powder patterns: section 16- data for 86 substances, (n.d.). doi:10.6028/NBS.MONO.25-16.
- [23] R. Hoppe, R.M. Braun, Die Kristallstruktur von Li<sub>8</sub>SnO<sub>6</sub>, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 433 (1977) 181-188. doi:10.1002/ZAAC.19774330119.
- [24] L.P. Teo, M.H. Buraidah, N.A. Alias, M.Z. Kufian, S.R. Majid, A.K. Arof, Characterization of Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> by solution evaporation method using nitric acid as chelating agent, *Mater. Res. Innov.* 15 (2011) 127-131. doi:10.1179/143307511X13031890748452.
- [25] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 88th ed., Boca Raton, 2007.
- [26] L. Shi, T. Qu, D. Liu, Y. Deng, B. Yang, Y. Dai, Process of Thermal Decomposition of Lithium Carbonate, *Miner. Met. Mater. Ser.* (2020) 107-116. doi:10.1007/978-3-030-36556-1\_10.

- [27] Y. Li, Y. Cao, X. Guo, Influence of lithium oxide additives on densification and ionic conductivity of garnet-type  $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{O}_{12}$  solid electrolytes, *Solid State Ionics*. 253 (2013) 76–80. doi:10.1016/J.SSI.2013.09.005.
- [28] J.W. Kim, H.G. Lee, Thermal and carbothermic decomposition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 32 (2001) 17–24. doi:10.1007/s11663-001-0003-0.
- [29] S. Li, C. Xian, K. Yang, C. Sun, Z. Wang, L. Chen, Feasibility and mechanism of lithium oxide as sintering aid for  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}^{\text{TM}}$  electrolyte, *J. Power Sources*. 205 (2012) 57–62. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.010.
- [30] J.S. Lee, Effects of lithium oxide addition on sintering behavior and electrical conductivity of yttria-doped ceria, *J. Ceram. Process. Res.* 17 (2016) 1078–1081. doi:10.1007/s13391-014-3242-3.
- [31] F. Tétard, D. Bernache-Assollant, E. Champion, Pre-Eutectic Densification of Calcium Carbonate Doped with Lithium Carbonate, *J. Therm. Anal. Calorim.* 56 (2006) 1461–1473. doi:10.1023/A:1010191414628.
- [32] W.G.H. J. Box, S. Hunter, *Statistic for Experiments. Design, Innovation and Discovery*, New Jersey, 2005.
- [33] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [34] P. Šimonová, E. Gregorová, W. Pabst, Young's modulus evolution during sintering and thermal cycling of pure tin oxide ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 41 (2021) 7816–7827. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.055.
- [35] J.S. Lee, Effects of lithium oxide addition on sintering behavior and electrical conductivity of yttria-doped ceria, *J. Ceram. Process. Res.* 17 (2016) 1078–1081.
- [36] J. Liu, W. Ning, Influence of  $\text{ZnO}$  addition on the sintering properties of  $\text{SnO}_2$  electrodes, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 2520–2524. doi:10.1007/s10853-009-3326-x.



### 5.3 Artículo 3

---

Diseño experimental aplicado a la mejora del efecto del óxido de bismuto como promotor de sinterización del óxido de estaño





## Diseño experimental aplicado a la mejora del efecto del óxido de bismuto como promotor de sinterización del óxido de estaño

**Autores:** María-José Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, Valentín Pérez-Herranz Sergio Mestre

**Revista:** Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. BSECV, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175

**DOI:** 10.1016/j.bsecv.2017.10.006

### RESUMEN

El óxido de estaño es un material ampliamente estudiado dada su gran variedad de aplicaciones. Sin embargo, debido a que sinteriza sin densificar, su procesado requiere la incorporación de promotores de la sinterización. Se ha estudiado el comportamiento de tres mezclas a base de óxido de estaño que contenían óxido de bismuto como promotor de la sinterización, en proporciones 1-2 (% mol). A través de un diseño factorial de experimentos  $2^3$ , se han evaluado los efectos de los parámetros del tratamiento térmico (velocidad de calentamiento, temperatura máxima y tiempo de permanencia) sobre la densificación.

La combinación de una adecuada proporción de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (alrededor del 1,5 %), una velocidad de calentamiento rápida ( $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y una temperatura de sinterización elevada ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ), permite alcanzar una densificación del 45%. Sin embargo, el tiempo de permanencia no ejerce un efecto significativo. Se propone una interpretación de los efectos significativos sobre la densificación, basada en el comportamiento termodinámico de los compuestos que contienen Bi y en los mecanismos de transporte de materia.





*BSECV, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175*

## **Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide**

### **Diseño experimental aplicado a la mejora del efecto del óxido de bismuto como promotor de sinterización del óxido de estaño**

María-José Sánchez-Rivera<sup>a</sup>, A. Gozalbo<sup>a,c</sup>, Valentín Pérez-Herranz<sup>b</sup> Sergio Mestre<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Castellón, Spain.

<sup>b</sup> IEC Group, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Spain.

<sup>c</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I, Castellón, Spain.

Corresponding author: mariajose.sanchez@itc.uji.es (M.-J. Sánchez-Rivera).

<https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2017.10.006>

#### **Abstract**

Tin oxide has been extensively studied due to its wide variety of applications. However, its poor sinter ability requires the use of sintering aids for its processing. The sintering behavior of three different SnO<sub>2</sub>-based powder mixtures, containing Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in amounts between 1-2 (% mol), has been analyzed. The effects of thermal treatment parameters (heating rate, maximum temperature, and soaking time) on the densification were obtained by a factorial experimental design 2<sup>3</sup>.

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adequate proportion (around 1.5%) combined with a fast heating (15 °C·min<sup>-1</sup>) and a high maximum temperature (1300 °C), allows reaching densifications around 45%. However, soaking time has no significant effect over densification. An interpretation of the significant effects has been proposed based on thermodynamic behavior of Bi-containing compounds and the mass transport mechanisms.

#### **Keywords**

Oxides, Sintering, Microstructure, Experimental design.

## Resumen

El óxido de estaño es un material ampliamente estudiado dada su gran variedad de aplicaciones. Sin embargo, debido a que sinteriza sin densificar, su procesamiento requiere la incorporación de promotores de la sinterización. Se ha estudiado el comportamiento de tres mezclas a base de óxido de estaño que contenían óxido de bismuto como promotor de la sinterización, en proporciones 1-2 (% mol). A través de un diseño factorial de experimentos  $2^3$ , se han evaluado los efectos de los parámetros del tratamiento térmico (velocidad de calentamiento, temperatura máxima y tiempo de permanencia) sobre la densificación.

La combinación de una adecuada proporción de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (alrededor del 1,5 %), una velocidad de calentamiento rápida ( $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) y una temperatura de sinterización elevada ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ), permite alcanzar una densificación del 45%. Sin embargo, el tiempo de permanencia no ejerce un efecto significativo. Se propone una interpretación de los efectos significativos sobre la densificación, basada en el comportamiento termodinámico de los compuestos que contienen Bi y en los mecanismos de transporte de materia.

## Palabras clave

Óxidos, Sinterización, Microestructura, Diseño de experimentos.

## Introduction

Tin oxide exhibits many attractive physical and chemical properties, such as high conductivity (n-type semiconductor) and corrosion resistance. Traditionally,  $\text{SnO}_2$  has been used as raw material for some pigments [1] and as opacifier in ceramic glazes [2]. Nowadays, it is broadly used in the production of gas sensors [3,4], as well as components requiring high chemical corrosion resistance in chemical industry applications [5]. In the last field, an important application is obtaining electrodes for the processing of aluminium by electrolysis [6,7] and electric glass melting furnaces [8].

One of the main drawbacks of  $\text{SnO}_2$  is its poor sinter ability since hinders its use [9,10]. According to Kimura et al. [11], two different phenomena can occur during the sintering process in ceramic bodies: densification and particle coarsening. High densification is obtained when bulk transport mechanisms, as grain-boundary diffusion, are predominant. By contrast, surface transport mechanisms, as surface diffusion or evaporation-condensation, generates a non-densified body because of the particle coarsening. In the case of pure tin oxide, the studies describe a decomposition of  $\text{SnO}_2$  in  $\text{SnO}$  and  $\text{O}_2$  at

temperatures above 1100 °C. In consequence, the evaporation-condensation mechanism predominates during sintering, whereby the electrodes obtained from this material showed a very low densification. [12,13].

Different approaches have been used to improve densification, namely, hot isostatic pressing [14], Field Activated Sintering Technique (FAST) [15] or the addition of other metallic oxides as "sintering aids" [16,17], those promote the formation of a eutectic liquid between SnO<sub>2</sub> and the "sintering aid" at low temperature favoring a liquid-phase sintering [18,19]. Between the oxides proposed as "sintering aids" for tin oxide, bismuth oxide has been proposed as a non-toxic alternative. The Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> phase diagram contains three stable solid phases: bismuth oxide (m. p. 840 °C), tin oxide (m.p. 1800 °C) and Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (melts incongruently near 1400 °C and decomposes to solid SnO<sub>2</sub> and a Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich liquid). In addition, a low-temperature eutectic was present for a 2 mol % SnO<sub>2</sub> and 98 mol % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (825 °C). In addition, the presence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suppresses SnO<sub>2</sub> sublimation owing to the high pressure of oxygen resulting from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sublimation [20]. In consequence, the sintering mechanism of SnO<sub>2</sub> through the gas phase is partially blocked.

In this work, a factorial experimental design 2<sup>3</sup> has been used to analyze the effect of thermal cycle parameters (heating rate, maximum temperature and soaking time) over the performance of bismuth oxide as sintering aid for tin oxide. Thermodynamic data have been used to interpret the obtained results.

## Experimental procedure

Raw materials were SnO<sub>2</sub> (purity 99,85 %, Quimialmel S.A., Spain), and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sintering aid (purity 98 %, Fluka AG, Germany). Three different compositions were formulated to evaluate the effect of bismuth oxide proportion over the sintering behaviour of tin oxide (Table 1). 0,8% in weight of polyvinylalcohol (Mowiol 8-88, Clariant Iberica S.A. Spain), was added to each composition as a ligand.

Table 1. Molar percentages of oxides of the three compositions.

Oxide	A	B	C
SnO <sub>2</sub>	99,0	98,5	98,0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	1,5	2,0

Firstly, raw materials were mixed in a planetary mill (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany), at 230 rpm during an hour using water as a fluid and the suspension was dried at 110 °C for 24 h. Secondly, the dried powder was sieved through a 600  $\mu$ m mesh and was moistened to 5 % (kg water/kg dry solid). Thirdly, disc specimens of 2 cm diameter and 0,5 cm thickness were dry-pressed at 450 kg·cm<sup>-2</sup> in a laboratory uniaxial press (Nanneti Spa. Italy). Finally, eight different thermal treatments were carried out in a laboratory furnace in air atmosphere (RHF1600, Carbolite Furnaces, UK) with the experimental design showed in table 2.

Bulk density of green and sintered specimens was measured by mercury immersion (Archimedes' method), and densification (change in bulk density due to sintering divided by the change needed to attain a pore-free solid), was calculated according to German [21].

Characterization of crystalline structures present on some specimens was performed using an X-ray diffractometer (Theta-Theta D8 Advance, Bruker, Germany), with CuK radiation ( $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). The generator applied an intensity light source of 45 kV and 40 mA. XRD data were collected by means of a VÅNTEC-1 detector in a  $2\theta$  from 5 to 90° with a step width of 0.015° and a counting time of 1.2 s/step. SEM images were taken with a FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) from polished sections of some samples.

Table 2. Factorial experiment design 2<sup>3</sup>. Two levels for 3 parameters of sintering cycle: heating rate, maximum temperature, and soaking time.

Level	Heating rate (°C·min <sup>-1</sup> )	T <sub>max</sub> (°C)	Soaking time (h)
-1	5	1100	1
+1	15	1300	4

## Experimental results and discussion

Results showed that the addition of bismuth oxide allows to reach densifications of 45% (corresponding to a relative density of 73.8% with respect to pore-free SnO<sub>2</sub>). However, sintering aid was only effective at temperatures around 1300 °C and its proportion is limited to 1.5% because higher contents of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tend to decrease maximum densification values (Figure 1). In addition, the faster

heating rate seems to increase densification, but an effect of soaking time was not appreciable.

The main effects and interactions (Table 3), as well as their standard deviation  $\sigma$ , were obtained according to Box et al [22]. It was considered as significant the effects higher than  $3\sigma$ . Maximum temperature has the greatest effect on densification followed by heating rate and the interaction Txr. However, densification seems not to be influenced by soaking time and the other interactions.

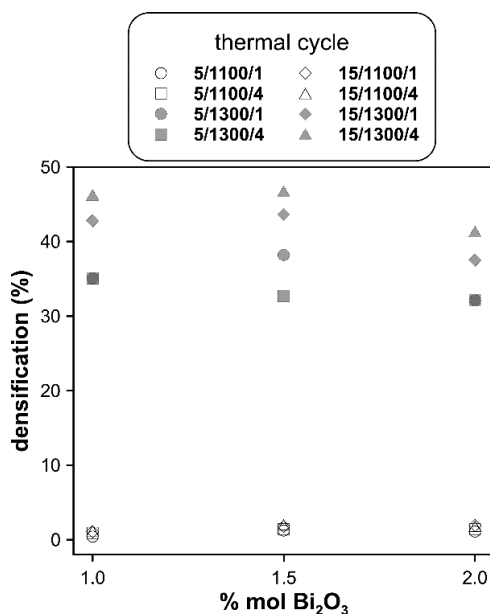


Figure 1. Densification samples as a function of the percentage of bismuth oxide and thermal cycle parameters (heating rate / maximum temperature / soaking time).

XRD of samples of composition B treated with the 15/1300/4 cycle identified a small proportion of a pyrochlore-type compound  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , being cassiterite the main phase (Figure 2). This pyrochlore showed an inhomogeneous spatial distribution as SEM images demonstrate (Figure 3). It was concentrated in the centre of the sample and the volume near the surface was practically free of this phase. In consequence, there is a loss of bismuth oxide during the thermal treatment, which mainly comes from the vicinity of the sample surface. In the other hand, the  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  was present in discrete agglomerates, showing interphases with the tin oxide particles which points to a wetting by a liquid phase at high temperature.

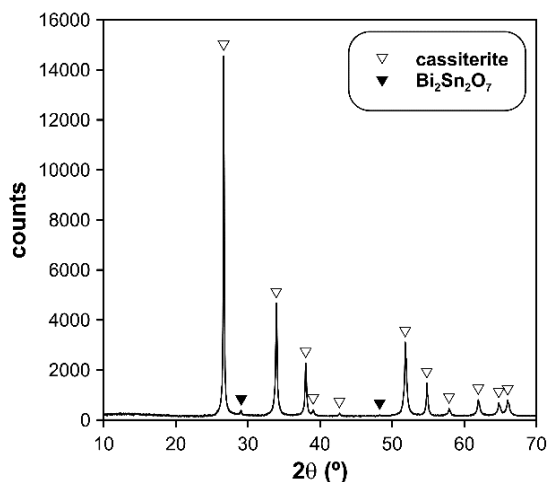


Figure 2. XRD of samples treated with the 15/1300/4 thermal cycle.

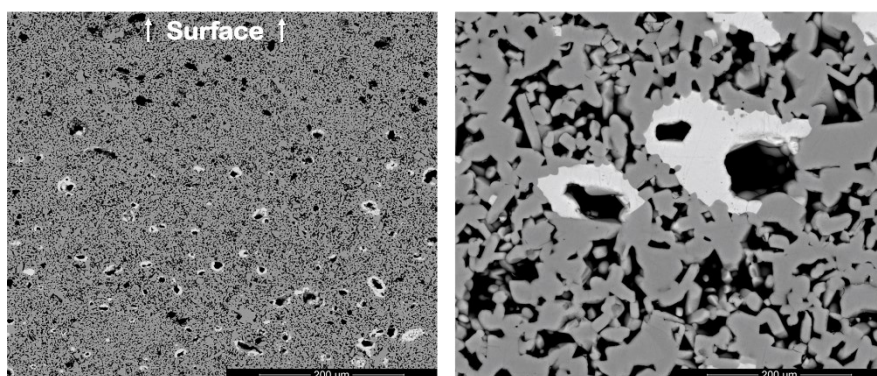


Figure 3. SEM images a composition B specimen treated with the 15/1300/4 thermal cycle.

It can be proposed that  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  reacts with  $\text{SnO}_2$  to generate  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  at  $T > 850$   $^\circ\text{C}$  [23], and consequently very small densification is obtained at 1100  $^\circ\text{C}$ . This fact is due to the absence of any liquid phase and the predominant surface mass transport mechanisms characteristic of pure  $\text{SnO}_2$  sintering. Surface transport which masks any volumetric mass transport mechanism. By contrast, the presence of a bismuth-rich liquid phase at 1300  $^\circ\text{C}$  is the way for a volumetric mass transport mechanism which allows densifications around 45%. In parallel, the high oxygen partial pressure generated by Bi-containing compounds reduces the gas-phase transport of  $\text{SnO}_2$ . Accordingly, it is advisable to add bismuth oxide to promote  $\text{SnO}_2$  densification at 1300  $^\circ\text{C}$ . By contrast,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  effect is negligible at 1100  $^\circ\text{C}$ .

The effect of heating rate can be related with bismuth oxide losses, because the weight loss of samples treated at 1300 °C and the faster heating rate was slightly lower than their counterparts obtained with the slower heating rate (the mean values were 4.18% and 4.00% respectively). By contrast, the weight losses of samples treated at 1100 °C were around a mean value of 0.96%, slightly higher to the 0.8% content of PVA, meaning that the bismuth oxide losses were clearly inferior. According with this hypothesis, the lower heating rate allows the diffusion out of the sample of a bigger fraction of the gaseous species generated by  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  sublimation. In consequence, the blocking effect over the gas-phase transport of  $\text{SnO}_2$  is less intense. On the other hand, the loss of bismuth could also be related to the lack of a measurable effect of soaking time over densification. As a bigger volume fraction of the sample loses the bismuth, the densification mechanism is stopped in those zones, and the effect of larger soaking times is lower. Probably with shorter soaking times the significance of this effect could be evaluated. Further research is needed to confirm this point.

Table 3. Calculation of the effect of firing parameters on the densification for each proposed composition (the effects considered not significant are signaled with an asterisk)

Comp.	Effects and interactions of thermal treatment on densification							$\sigma$
	r	T	t	rxT	rxT	Txt	rxTxt	
A	4,96	38,89	1,02*	4,49	0,77*	0,70*	0,96*	0,44
B	5,14	38,70	-0,48*	4,58	2,16*	-0,70*	2,16*	0,94
C	3,96	34,21	1,02*	3,35	0,85*	0,91*	1,05*	0,82

## Conclusions

Bismuth oxide promotes tin oxide densification combined with an adequate thermal cycle. The experimental design has shown that the highest densifications (around 47%) are obtained with proportions of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  between 1.0-1.5% molar combined with a fast-heating rate ( $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and a maximum temperature of  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Heating rate, maximum temperature and their interaction are the parameters with a significant effect over densification. However, soaking time has no significant effect over densification, at least in the range of values investigated.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  reacts to generate  $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , which is found in the central volume of the most densified samples but not near their surfaces. In addition, higher densifications are linked with higher mass losses during the thermal treatment due to bismuth compounds volatilization.

The evolution of densification in presence de bismuth oxide has been interpreted considering the thermochemical behavior of Bi-containing compounds, and their effect over the mass transport mechanisms.

## Aknowledgements

The authors thanks to Ministerio de Economía y Competitividad and Fondo Europeo de Desarrollo Regional the support to this research [Plan Nacional de I+D, project Ref. CTQ2015-65202-C2-2-R (MINECO/FEDER)].



## References

- [1] G. Monrós, J. A. Badenes, A. García, M. A. Tena, *El Color de la Cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*, Athenea 11, Castellón de la Plana: Publicaciones de la Universitat Jaume I, 2003.
- [2] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz, Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2871-2875.
- [3] P.P. Tsai, I.C. Chen, M.H. Tzeng, Tin oxide (SnOx) carbon monoxide sensor fabricated by thick-film methods, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 25(1) (1995) 537-539.
- [4] F. Li, J. Xu, X. Yu, L. Chen, J. Zhu, Z. Yang, X. Xin, One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 81(2) (2002) 165-169.
- [5] S. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matiasovsky, Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 26(6) (1991) 1666-1672. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00544681>
- [6] L. Cassayre, T.A. Utigard, S. Bouvet, Visualizing gas evolution on graphite and oxygen-evolving anodes, *Jom-J. Min. Met. Mat. S.* 54 (5) (2002) 41-45. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02701696>
- [7] A.M. Popescu, S. Mihaiu, S. Zuca, Microstructure and electrochemical behavior of some SnO<sub>2</sub>-based inert electrodes in aluminium electrolysis, *Z. Naturforsch. A.* 57 (9-10) (2002) 71-75, <https://dx.doi.org/10.1515/zna-2002-9-1010>
- [8] C. Barry Carter, M. Grant Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, Springer Science & Business Media, New York, 2013 <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3523-5>
- [9] D. Nisiro, G. Fabbri, G.C. Celotti, A. Bellosi, Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 38(12) (2003) 2727-2742. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024459307992>
- [10] Z.M. Jarzebski, J.P. Marton, Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials I. Preparation and defect structure, *J. Electrochem. Soc.* 123(7) (1976) 199C-205C. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2133010>
- [11] T. Kimura, S. Inada, T. Yamaguchi, Microstructure development in SnO<sub>2</sub> with and without additives, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 220-226. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00660957>
- [12] E. Medvedovski, Tin oxide-based ceramics of high density obtained by pressureless sintering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 8396-8405. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.185>

- [13] D. Nisiro, G. Fabbri, G. C. Celotti, A. bellosi, Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO<sub>2</sub>-based ceramics, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2727 - 2742, <https://doi.org/10.1023/A:1024459307992>
- [14] S.J. Park, K. Hirota, H. Yamamura, Densification of nonadditive SnO<sub>2</sub> by hot isostatic pressing, *Ceram. Int.* 10 (1984) 115-166. [http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842\(84\)90013-0](http://dx.doi.org/10.1016/0272-8842(84)90013-0)
- [15] O. Scarlat, S. Mihaiu, G. Aldica, J. Groza, M. Zaharescu, Semiconducting densified SnO<sub>2</sub>-ceramics obtained by a novel sintering technique, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24(6) (2004) 1049-1052. [http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00387-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00387-X)
- [16] C.R. Foschini, L. Perazolli, J.A. Varela, Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid, *J. Mater. Sci.* 39(18) (2004) 5825-5830.
- [17] J.A. Cerri, E. R. Leite, D. Gouvêa, E. Longo, J.A. Varela, Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 79(3) (1996) 799-804. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07949.x>
- [18] V. Gil, J. Tartaj, C. Moure, P. Durán, Sintering, microstructural development, and electrical properties of gadolinia-doped ceria electrolyte with bismuth oxide as a sintering aid, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26(15) (2006) 3161-3171. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.09.068>
- [19] J. Kim, T. Kimura, T. Yamaguchi, Effect of bismuth of oxide content on the sintering of zinc oxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 72(8) (1989) 1541-1544. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb07703.x>
- [20] N.A. Asryan, T.N. Kol'tsova, A.S. Alikhanyan, G.D. Nipan, Thermodynamics and phase diagram of the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> system, *Inorg. Mater.* 38(11) (2002) 1141-1147.
- [21] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, New York, 1996.
- [22] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter., *Statistics for experimenters: design, innovation and discovery*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2005.
- [23] V. Ravi, S. Adyanthaya, M. Aslam, S. Pethkar, V.D. Choube, Synthesis of bismuth tin pyrochlore, *Mater. Lett.* 40 (1999) 11-13.

## 5.4 Artículo 4

---

Ánodos cerámicos de  $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$  mejorados con  $\text{CuO}$  para procesos de oxidación electroquímica avanzada





## CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes

**Autores:** María-José Sánchez-Rivera, Juan José Giner-Sanz, Valentín Pérez-Herranz, Sergio Mestre

**Revista:** International Journal of Applied Ceramic Technology. Int J Appl Ceram Technol. 2019; 16:1274-1285

**DOI:** 10.1111/ijac.13149

### RESUMEN

Antimony-doped tin oxide electrodes with copper oxide as sintering aid are presented as an economical and easily manufactured alternative to metal-based electrodes, intended for the electrooxidation process of emerging and recalcitrant organic contaminants in wastewaters. The CuO proportion has been optimized to obtain densified electrodes with a mild thermal cycle ( $T_{\max} = 1200$  °C). One of the manufactured electrodes (97.8 mol.% of SnO<sub>2</sub>, 1.0 mol.% of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1.2 mol.% of CuO) was selected for electrochemical characterization from a physical and morphological analysis. The electrochemical behavior of the selected electrode showed that the addition of CuO as sintering aid widens the electrochemical window and increases the electrode "inactivity", with respect to an (Sn, Sb)O<sub>2</sub> electrode synthesized in the same conditions. In return, the (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode presents a significantly lower electrochemical rugosity factor. Moreover, the addition of CuO does not change the OER mechanism, but it modifies the kinetic parameters, leading to a larger accumulation of hydroxyl radicals.

Consequently, the addition of CuO as sintering aid significantly improves the electrochemical properties of the electrode as an EAOP anode with respect to the (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode, at the expense of worsening its electrochemical roughness factor. The results of the electrochemical characterization were confirmed by Norfloxacin degradation tests.



*Int J Appl Ceram Technol. 2019; 16:1274-1285*

## **CuO improved (Sn, Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes**

María-José Sánchez-Rivera<sup>a</sup>, Juan José Giner-Sanz<sup>b</sup>, Valentín Pérez-Herranz<sup>b</sup>  
Sergio Mestre<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> University Institute of Ceramic Technology, Universitat Jaume I, 12006 Castellón, Spain.

<sup>b</sup> IEC Group, Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universitat Politècnica de València, 46022 Valencia, Spain.

<sup>c</sup> Department of Chemical Engineering. Universitat Jaume I, 12006 Castellón, Spain.

Corresponding author: mariajose.sanchez@itc.uji.es (María-José Sánchez-Rivera).

<https://doi.org/10.1111/ijac.13149>

### **Abstract**

Antimony-doped tin oxide electrodes with copper oxide as sintering aid are presented as an economical and easily manufactured alternative to metal-based electrodes, intended for the electrooxidation process of emerging and recalcitrant organic contaminants in wastewaters. The CuO proportion has been optimized to obtain densified electrodes with a mild thermal cycle ( $T_{\max} = 1200$  °C). One of the manufactured electrodes (97.8 mol.% of SnO<sub>2</sub>, 1.0 mol.% of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1.2 mol.% of CuO) was selected for electrochemical characterization from a physical and morphological analysis. The electrochemical behavior of the selected electrode showed that the addition of CuO as sintering aid widens the electrochemical window and increases the electrode "inactivity", with respect to an (Sn, Sb)O<sub>2</sub> electrode synthesized in the same conditions. In return, the (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode presents a significantly lower electrochemical rugosity factor. Moreover, the addition of CuO does not change the OER mechanism, but it modifies the kinetic parameters, leading to a larger accumulation of hydroxyl radicals. Consequently, the addition of CuO as sintering aid significantly improves the electrochemical properties of the electrode as an EAOP anode with respect to the (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode, at the expense of worsening its electrochemical roughness factor. The results of the electrochemical characterization were confirmed by Norfloxacin degradation tests.

### **Keywords**

Sintering, Electrodes, Electrical conductivity, Oxidation process

## 1 Introduction

In the last years, electrooxidation has been one of the processes that has attracted more attention in the field of recalcitrant organic compound elimination from industrial wastewaters (1). In this process, high-cost electrodes are frequently used as anodes, on which the chemical reaction that oxidizes complex organic compounds to simpler ones takes place. The ultimate aim is the complete mineralization of the organic pollutants. The most known electrodes are based on titanium oxides  $\text{TiO}_{2n-1}$  ( $n$  from 4 to 10) (2-4), indium-doped tin oxide (ITO) (5,6) and fluorine-doped tin oxide (FTO) (7). However, these present some important limitations. On the one hand, the high cost owing to some scarce elements or the difficulty of the processing. On the other hand, in most of the described applications, the electrode is manufactured as a thin layer on a conductive substrate that withstands the chemical attack (titanium, platinum). These metal-supported electrodes have been extensively researched, but the electrochemical behavior of electrodes constituted solely by conductive ceramics have received less attention.

Antimony-doped tin oxide can be an alternative to synthesize electrodes for electrooxidation because it is cheaper and more easily manufactured (8). Tin oxide is a n-type semiconductor used in a wide range of chemical and electronic industrial applications (9-15). However, it is necessary to improve its electrical conductivity to make it suitable for manufacturing electrodes. There are numerous references about dopants which increase the electrical conductivity of  $\text{SnO}_2$ , but antimony oxide offers a good relation performance/cost. In fact, in a previous work, the effectiveness of an antimony-doped tin oxide anode in the degradation of an antibiotic by electrooxidation was demonstrated (16). Despite this fact, the nearly zero densification of these electrodes make them fragile and not suitable for industrial testing.

It is well known that one of the main difficulties in manufacturing ceramic  $\text{SnO}_2$ -based electrodes is its poor sinter ability (17). This drawback is usually counteracted, either by the application of special sintering techniques (18-22), as the "field activated sintering technique" (FAST) (23), or by using "sintering aids", as  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ , between many others (24,25). Copper oxide was chosen as sintering aid by its moderate cost and because it has been successfully tested in  $\text{SnO}_2$ -based anodes for the aluminum production process (26-30).

This work was focused on improving the mechanical behavior of already tested antimony-doped tin oxide electrodes to make them suitable for industrial scaling without losing their performance as anode in electrooxidation



processes. A series of  $(\text{Sb},\text{Sn},\text{Cu})\text{O}_2$  electrodes with different CuO contents, was synthesized. The electrodes were characterized from a physical and morphological point of view. The electrode with the best compromise between densification and resistivity was selected for a complete electrochemical characterization. Several parameters that are relevant for evaluating the performance of the electrode as an electrochemical advanced oxidation process (EAOP) anode, were determined: the electrochemical window, the electrochemical rugosity factor, and the oxygen evolution reaction (OER) Tafel parameters.

The results were compared with analogue data obtained for an "active" anode (i.e. Pt), for an actual state-of-the-art "inactive" anode (i.e. BDD), and for a copper-free  $(\text{Sb},\text{Sn})\text{O}_2$  anode sintered in the same conditions. Moreover, in order to confirm the electrochemical characterization results, degradation tests were performed for a model organic recalcitrant pollutant. In this work, Norfloxacin (NOR) was selected as model pollutant, since it is one of the organic recalcitrant pollutants that have been extensively studied in literature.

## 2 Experimental procedure

### 2.1. Electrode synthesis and physical characterization

Electrode's raw materials were  $\text{SnO}_2$  (purity 99.85%, Quimialmel S.A., Castellón, Spain),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  as dopant (purity 99%, Alfa-Aesar, Germany) and CuO as sintering aid (purity 97%, Panreac S.A., Spain). Eight compositions were tested with different proportions of copper oxide (Table 1). Each of them included an additional 0.8 wt.% of polyvinylalcohol (Mowiol 8-88, Clariant Iberica S.A. Barcelona, Spain), as a ligand.

The electrodes were obtained through the traditional ceramic method (no special technique was employed for shaping or sintering the specimens). The raw materials were mixed using water as a fluid in a planetary mill working at 230 rpm for one hour (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). The obtained suspension was dried in an oven at 110 °C for 24 h. The dry powder was sieved through a 600  $\mu\text{m}$  mesh and moistened to 5.0 % (kg water/kg dry solid). Prismatic specimens of 40x5x5 mm were shaped by dry pressing in a laboratory uniaxial manual press (Robima S.A., Valencia, Spain), working at 250  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Finally, the samples were sintered in a laboratory furnace (RHF1600, Carbolite Gero Limited, Hope Valley, UK). The thermal cycle had three stages, heating at 5 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  up to 1200 °C, one hour of soaking time at 1200 °C and cooling. At least three specimens were sintered in each cycle.

Table 1. Formulated compositions (mol.%)

Composition	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO
A	99.0	1.0	0.0
B	98.9	1.0	0.1
C	98.5	1.0	0.5
D	98.3	1.0	0.7
E	98.1	1.0	0.9
F	97.0	1.0	1.0
G	97.8	1.0	1.2
H	97.0	1.0	2.0
I	95.0	1.0	4.0

Bulk density of green and sintered specimens was measured by mercury immersion (Archimedes' method), and their densification ( $\Psi$ ) was calculated as the change in bulk density due to sintering divided by the change needed to attain a pore-free solid, according to German (31). The pore size distribution as well as the total pore volume of the electrodes was measured through the mercury intrusion porosimetry technique (AutoPore IV 9500, Micromeritics, USA) and the microstructure was visualized by FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) in polished sections of selected samples.

Finally, the electrical resistivity of sintered samples was measured with a resistance meter (RM 3545, Hioki E.E. Corp. Japan), taking the average of ten measures for each specimen.

## 2.2. Electrochemical characterization

Four electrodes were considered in the electrochemical characterization: a copper-free (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode (composition A), the (Sb,Sn,Cu)O<sub>2</sub> electrode selected after the physical and morphological analysis, a mirror polished Pt electrode, and a commercial 2500 ppm Nb-supported BDD electrode ( Neocoat SA, La chaux de Fonds, Switzerland ). The electrochemical characterization of the electrodes was carried out in a conventional 3-electrode thermostated electrochemical cell, using a 302N Autolab<sup>®</sup> potentiostat/galvanostat with FRA module, controlled with NOVA<sup>®</sup> software (Metrohm Autolab B.V., Utrecht, The

Netherlands). The electrode to be characterized was used as working electrode. Before starting the electrochemical test, its geometric surface was precisely measured using a confocal laser scanning microscope (Olympus® LEXT OLS 3000, Olympus Europa SE & Co. KG, Hamburg, Germany). A commercial Pt ring electrode (Crison® 5267) was used as counter-electrode, and a commercial Ag/AgCl (3M KCl) electrode (Crison® 5240, HACH LANGE SPAIN, S.L.U., Barcelona, Spain) was used as reference electrode. All the experiments were done at 30°C, using a 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Panreac S.A., Spain) electrolyte.

First, cyclic voltammetries (CVs) were performed in the anodic domain at 10 different scan rates, equally spaced from 100 mV·s<sup>-1</sup> to 10 mV·s<sup>-1</sup>. Each voltammetry was carried out from the open circuit potential (OCP) to +4V. For each scan rate, 30 cycles were measured in order to ensure the convergence to the corresponding limit cycle. Then, the pseudo-steady-state polarization curve was measured from OCP to +4V, at 1 mV·s<sup>-1</sup>, since as it was observed in preliminary studies, that scan rate is slow enough to reach the steady-state in each point. Second, the electrochemical impedance spectrum (EIS) was measured at 15 different overpotentials. EIS is an electrochemical technique that has been applied to a wide range of applications (32,33). Its main strength is that it allows to deconvolve the different physic-chemical processes undergoing at different timescales in the system (34).

In this work, EIS was used to obtain the uncompensated resistance of the system at different overpotentials, in order to correct the ohmic drop in the measured CVs. The main limitation of EIS is that its validity is restricted to situations in which causality, linearity and stability are achieved (35). For this reason, validation is a fundamental part of the preliminary analysis of experimental EIS spectra. In this work, all the measured EIS spectra were double-validated: on the one hand, they were validated using the linearity assessment methods developed in previous works (36,37); on the other hand, they were validated using the Kramers-Kronig based quantitative validation technique described elsewhere (38,39). The EIS measurements were performed at 100 frequencies logarithmically spaced between 10 kHz and 10 MHz. The measurement parameters were selected using the methodology presented in a previous work (40).

Finally, since electrochemical systems are highly nonlinear (41,42), the proper selection of the perturbation amplitude is crucial for fulfilling the linearity hypothesis. In this research, a perturbation amplitude of 20 mV was used for all the EIS measurements. This amplitude was selected using the selection methodology presented in previous works (43,44).

The uncompensated resistance is given by the high frequency intersect of the EIS spectrum with the real axis (45): in this work, the uncompensated resistance for each overpotential was determined from the high frequency intersect of the experimentally measured impedance spectrum for that overpotential with the real axis. Both, the CVs and the pseudo-steady-state polarization curve, were I-R corrected using the procedure described by Hrbac and co-workers (46), and the uncompensated resistances determined from EIS measurements.

Finally, the NOR degradation tests were performed using  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  NOR (Sigma-Aldrich) solutions, containing  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as supporting electrolyte. These degradation tests were carried out in a  $250 \text{ cm}^3$  cylindrical electrochemical reactor, at room temperature, for four hours. The cathode was a  $20 \text{ cm}^2$  AISI 304 stainless steel sheet, while the anode was the electrode that was going to be characterized: either one the ceramic electrodes (i.e., the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  electrode or the  $(\text{Sb,Sn,Cu})\text{O}_2$  electrode) or a BDD electrode (NewCoat®), all of them with a geometric surface area of  $12 \text{ cm}^2$ . A commercial Ag/AgCl (3M KCl) electrode (Crison® 5240) was used as reference electrode to measure the anodic electrode potential. The degradation tests were all done in galvanostatic mode at an applied current density of  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , using a DC power supply. Samples were taken from the electrochemical reactor every 30 min. The electrode potential, the cell voltage and the current were monitored throughout the whole degradation test. The NOR degradation was monitored by measuring the variation of the absorbance at 275 nm using an Unicam UV4-200 UV/vis spectrometer (Pye Unicam, Cambridge, UK). Finally, the NOR mineralization was monitored through the total organic carbon (TOC) measured using a Shimadzu TNM-L ROHS TOC analyzer.

### 3 Experimental results and discussion

#### 3.1. Physical and morphological analysis

The weight loss of the specimens after the sintering thermal cycle was around the 0.8 %, which was the expected value considering the percentage of PVA in each sample. However, the distribution was not aleatory in function of the CuO content (Figure 1). It seems that moderate percentages of copper oxide exert a subtle effect, reducing the weight loss. A hypothesis can be proposed to interpret this behavior, taking into account the mass changes associated with  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$  reduction (-10.06 wt.%) and  $\text{Sb}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$  oxidation (+10.98 wt.%). Said reactions can take place in the  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3$  system at high temperatures according to Stan et al. (47). The estimation of the mass loss according to whether each or both reactions operates simultaneously covers approximately the range of experimental data, as is also shown in figure 1.

Consequently, the progressive addition of CuO to the mixture would facilitate the course of both reactions, although the effect would not be linear but linked to the proportion of CuO, reaching the minimum in mass loss when CuO and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are equimolar in the composition. A further increase in the proportion of CuO would already entail a growth in mass loss, as predicted by the estimate. By contrast, the addition of copper oxide has a significant impact over densification (Figure 2).

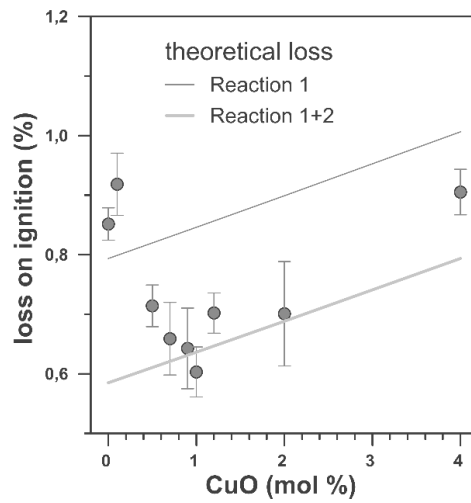


Figure 1. Loss of ignition of sintered electrodes as a function of molar percentage of copper oxide in their composition.

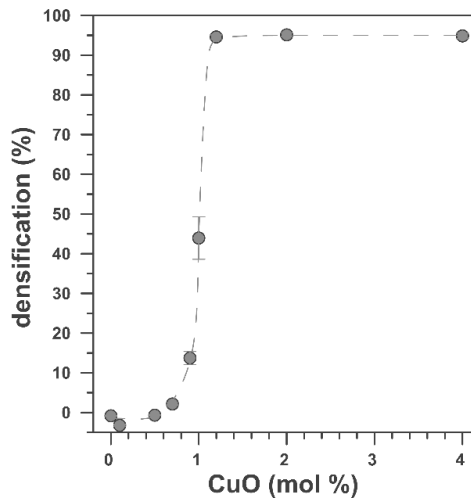


Figure 2. Densification of sintered electrodes as a function of molar percentage of copper oxide in their composition

The sigmoidal trend has its maximum slope for CuO contents around 1 mol.%, interval where the weight loss is the lowest. In consequence, copper oxide contents lower than 0.5 mol.% do not allow the densification of the samples with the selected thermal cycle, but contents higher than 1.2 mol.% generates nearly full-densified samples ( $\Psi \approx 95\%$ ). In addition, the measurements of the samples in the critical interval showed a higher variability, which means that small changes in the processing (as the position of the specimen in the furnace coupled with a small temperature gradient in the chamber), can have some effects on the final properties of the specimen. According to Lalande et al. (48), CuO addition facilitates a grain-boundary mass transport mechanism for sintering at moderate temperature ( $< 1050\text{ }^\circ\text{C}$ ), and, a higher temperature, the eutectic liquid formed in the CuO-Cu<sub>2</sub>O system ( $1090\text{ }^\circ\text{C}$ ) may also contribute through a liquid phase mass transport mechanism. However, Zhang et al. suggested that densification is mainly due to a viscous flow mechanism, facilitated by the formation of disordered Cu-containing amorphous-like layers in the surface of the particles (49). The two hypotheses are compatible with the need of a minimum quantity of copper oxide to achieve a high densification, but do not explain the subtle effect of CuO over the weight loss.

SEM micrographs of sintered specimens of compositions A and G (Figure 3) showed big differences in microstructure, coherent with their densification values and their pore size distributions (Figure 4 and Table 2). The specimens of composition A were constituted by an open and highly porous network of interconnected submicronic particles, as shows its total pore volume of  $0.075\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ , with a pore size distribution centered around a diameter of  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ .

By contrast, composition G's specimens showed some rounded and isolated pores inside a body formed by well sintered micrometer-sized grains. This microstructure is consistent with the virtually zero total pore volume obtained in the mercury intrusion test. No signs of accumulations of antimony oxide or copper oxide were detected in any of the samples, which pointed to a good homogenization of the added CuO and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obviously, the CuO addition promotes grain and pore growth, along with a reduction in total porosity, which improves the mechanical properties of specimens (the copper-free specimens were very fragile, but the copper-rich ones have good mechanical strength).

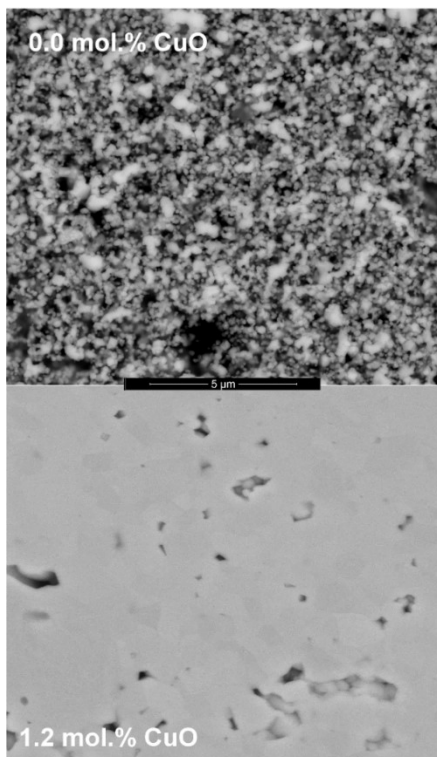


Figure 3. Microstructure comparison between sintered specimens of the composition without CuO (upper) and the one with 1.2 mol.% of CuO (down) as sintering aid.

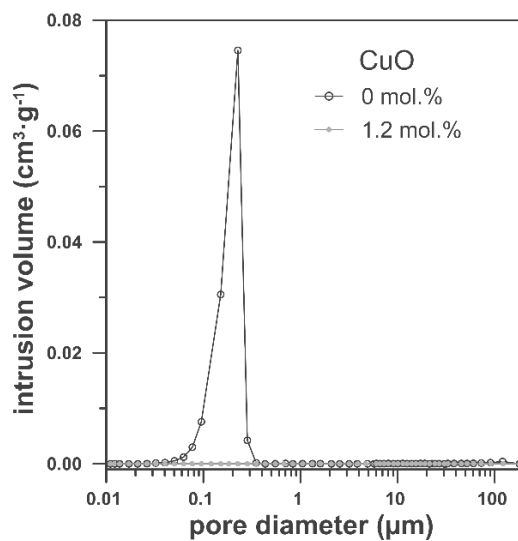


Figure 4. Total pore volume distribution comparison between sintered specimens of the composition without CuO and the one with 1.2 mol.% of CuO as sintering aid.

Table 2. Total pore volume comparison between sintered specimens from A and G compositions.

Composition	CuO (mol.%)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
A	0.0	0.133
G	1.2	0.000

In opposition to the improvement of mechanical properties, copper oxide has an unfavorable effect over electrical resistivity, since the lowest value of this property was obtained with composition B specimens (with the smallest proportion of CuO, Figure 5), but it was only a little lower than the copper-free specimens (composition A). Additions of copper oxide in proportions higher than 0.1 mol.% provokes a progressive increase in the resistivity, except around the compositions which correspond with the maximum slope at densification curve (1 mol.%). In this range, resistivity showed a clear peak which deviates from the general trend. As a hypothesis, it can be proposed that this behavior is related with the properties of the intergranular phases responsible of the densification mechanism, whose proportion must be higher in the specimens corresponding to this interval of composition and sintered with the employed thermal treatment.

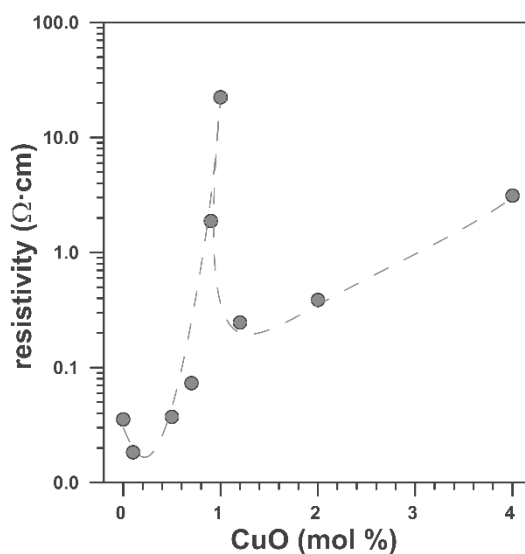


Figure 5. Resistivity of sintered electrodes as a function of the percentage of CuO.



Results showed that nearly fully densified Sb-doped electrodes could be obtained by incorporating CuO as a sintering aid in proportions higher than 1 mol.%, although at the expense of raising the resistivity.

However, the obtained values, around  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ , allows the use of the specimens as electrodes for electrooxidation. Composition "G", (1.2 mol.% in CuO) was considered a compromise between high densification and low resistivity. In consequence, the electrodes with composition "G" were chosen to carry on their electrochemical characterization.

### 3.2. Electrochemical characterization

Figure 6 (up) presents the I-R corrected CVs obtained at a scan rate of  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  where the current density referred to the geometric area versus the applied potential; whereas Figure 6 (down) represents the current density referred to the active surface versus the applied potential. As it can be observed in Figure 6 (up), for a given applied potential, the geometric current density of the BDD anode is the lowest, and the geometric current density of the Pt anode is the biggest. The ceramic anodes present intermediate geometric current densities. Comparing them, at a given applied potential, the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  presents a larger geometric current density than the  $(\text{Sn,Sb,Cu})\text{O}_2$  anode. The current densities referred to the active surface display the same trends, as it can be seen in Figure 6 (down). This shows that the differences observed in the geometric current densities cannot be fully explained by the difference in the electrochemical rugosity factor of the different anodes. Consequently, the four anodes present different OER intrinsic activities. For the sake of clarity, in this work only the CVs obtained for one of the scan rates ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) are presented. However, the trends observed for  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  were also observed in the other 9 scan rates.

From the observations, several ideas can be extracted. First, the well-known fact that the Pt electrode is the most "active" anode among the 4 considered electrodes, and the BDD electrode is the most "inactive" one. Second, the ceramic electrodes present intermediate activities. Comparing the two ceramic electrodes between them, the  $(\text{Sn,Sb,Cu})\text{O}_2$  anode is significantly more "inactive" than the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  one. Therefore, the addition of CuO (1.2 mol.%) decreases the intrinsic activity of the ceramic electrode, making its electrochemical behavior more similar to the BDD's one. A lower anode activity leads to a higher accumulation of strong oxidizing OER intermediates (v.g. hydroxyl radicals); and therefore, favors the organic compound mineralization (50). Hence, the addition of CuO (1.2 mol.%) improves the electrochemical behavior as an EAOP anode of the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  ceramic electrode.

Figure 7 gives the OCP of the different anodes. There is no significant difference between the OCP of the  $(\text{Sn,Sb,Cu})\text{O}_2$  electrode, and the one of the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  electrode, which, in turn, are significantly higher than the OCPs of the Pt electrode and the BDD electrode. This indicates that the addition of CuO (1.2 mol.%) does not significantly change the open-circuit electrochemical behavior of the anode. This observation is expectable since the added Cu quantity is relatively small, and thus, the chemical composition of the anode surface is relatively similar in both ceramic electrodes.

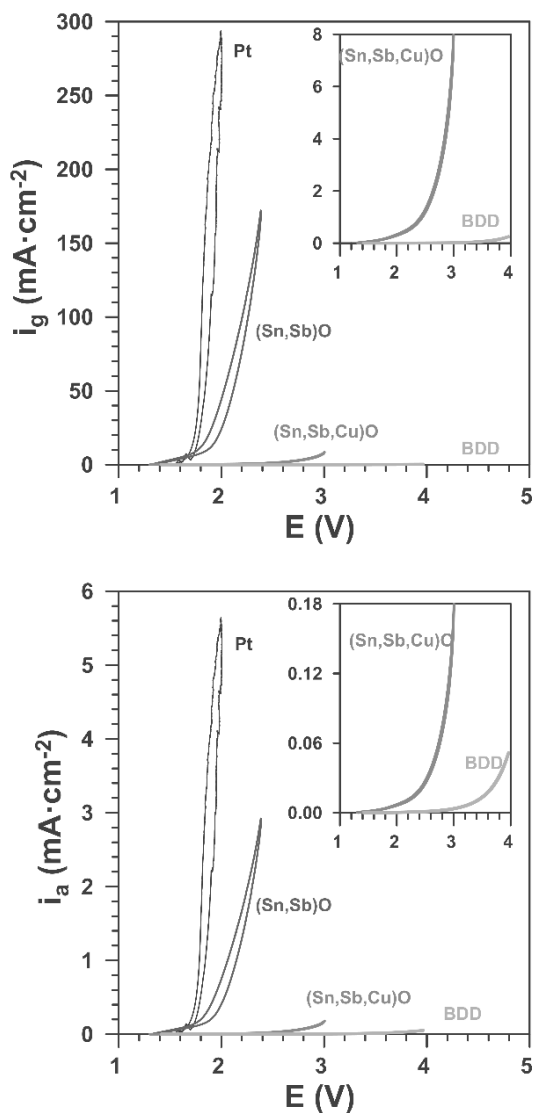


Figure 6. I-R corrected cyclic voltammetry obtained at a scan rate of  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  and referred to geometric area (upper) and to active surface area (down).

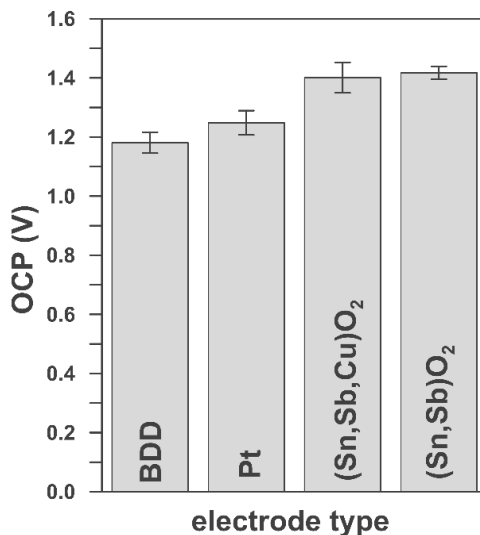


Figure 7. Open circuit voltage of the different electrodes.

Another important parameter for accessing the performance of a given electrode as an EAOP anode is its electrochemical rugosity factor ( $\gamma$ ). This factor is defined as the ratio of the real active surface and the geometric area. In this work, the following expression was used to calculate the  $\gamma$  factor of the considered ceramic electrodes (Equation 1 in Appendix 1).

Where  $Q_{out}$  denotes the "outer" charge, related to the more accessible surface; while,  $Q_{in}$  denotes the "inner" charge, related to the less accessible surface. The "total" charge ( $Q_{total}$ ) is defined as the sum of the two charges. In this work,  $Q_{out}$  and  $Q_{in}$  were determined for each electrode using the Ardizzone's method (51) and the voltametric charge analysis of the CVs measured at 10 different scan rates.

Figure 8 shows the electrochemical rugosity factor obtained for each one of the ceramic electrodes. It can be observed that the (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode has a  $\gamma$  factor 20% lower than the (Sn, Sb)O<sub>2</sub> electrode. Therefore, the addition of CuO (1.2 mol.%) has a significant negative effect on the electrochemical rugosity of the anode. These electrochemical rugosity factor values are consistent with the microstructures of both electrodes (Figure 3). Since the common practice in electrochemistry is to try to maximize the active surface for a given geometric area, the addition of CuO worsens the performance of the ceramic electrode with respect to its active surface.

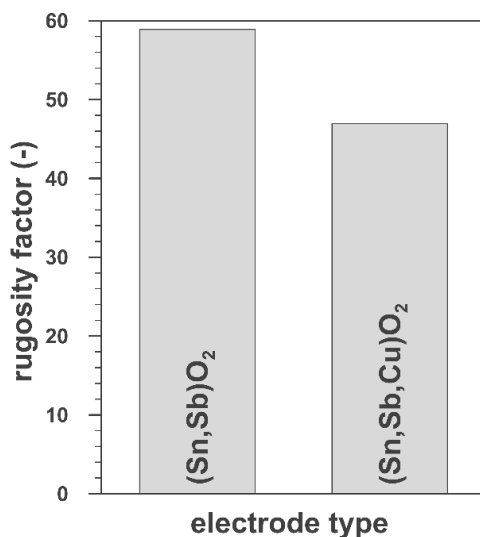


Figure 8. Electrochemical rugosity factor of the two ceramic electrodes.

Figure 9 presents the I-R corrected pseudo-steady-state polarization curves. The trends observed in this figure are the same trends that were observed in the CVs (Figure 6). This reinforces the hypothesis on the activity of the different anodes, proposed from the CVs. An important parameter that can be extracted from the steady-state polarization curves is the oxygen evolution potential (OEP). Its importance is due to the fact that it defines the electrochemical window of the electrode. This parameter corresponds with the potential from which the generation of oxygen becomes significant. Since this definition is a rather fuzzy definition, the common practice is to define it as the intersection of the tangent to the steady-state polarization curve at high anodic potentials, and the applied potential axis. Using this definition, the OEP was determined for each electrode: the corresponding tangents are shown as dotted lines in figure 9.

Figure 10 gives the OEP for each one the electrodes considered in this work. The OEP values determined in this work for the Pt electrode (52), for the BDD electrode and for the ceramic electrodes (16), are consistent with the values available in literature for similar electrodes.

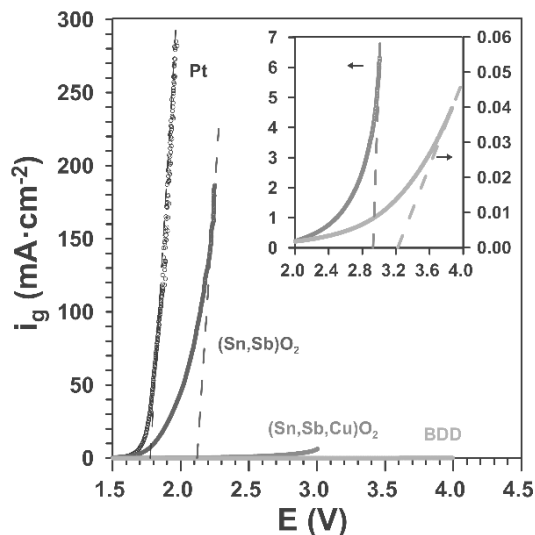


Figure 9. I-R corrected pseudo-steady-state polarization curves of the electrodes.

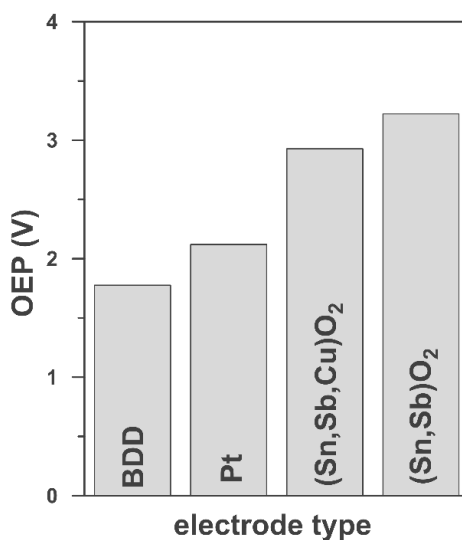


Figure 10. Oxygen evolution potential of the different electrodes.

The Pt electrode has the lowest OEP among the 4 electrodes, while the BDD electrode has the highest. The ceramic electrodes present intermediate OEPs. Comparing both ceramic electrodes, the (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode has a significantly higher OEP than the (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode: the addition of CuO (1.2 mol.%) leads to a 38% raise in the OEP, though the OEP of the (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode is still significantly lower than the BDD's one. It is well-known that in the EAOP context, wide electrochemical windows (i.e. high OEP) are sought (53,54). Consequently, the addition of CuO (1.2 mol.%) improves the

performance of the ceramic electrode as an EAOP anode, in terms of its electrochemical window.

Figure 11 presents the I-R corrected pseudo-steady-state polarization curves in the Tafel plane: overpotential ( $\eta$ ) versus  $\log_{10}(i)$ . The first observation that can be extracted from figure 11 is that both ceramic electrodes present clear Tafel domains for overpotentials over 60 mV. Table 3 gives the OER Tafel parameters of each ceramic electrode. As it can be observed in the aforementioned table, both ceramic electrodes have the same Tafel slope (b):  $240 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ .

Consequently, the OER mechanism is the same in both cases. It should be noted that the observed Tafel slope is anomalously high. It is well-known that porous electrodes can present Tafel slopes as high as twice the Tafel slope of an analogue non-porous electrode (55). Therefore, the anomalously high Tafel slopes observed in this work are since the ceramic electrodes considered here behaves as porous electrodes. Furthermore, the actual Tafel slope is equal or higher to  $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ . From this Tafel slope value, the following OER mechanism can be proposed for both, the  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  and the  $(\text{Sn,Sb,Cu})\text{O}_2$  electrodes (50) (Equations 2 to 7 in Appendix 1).

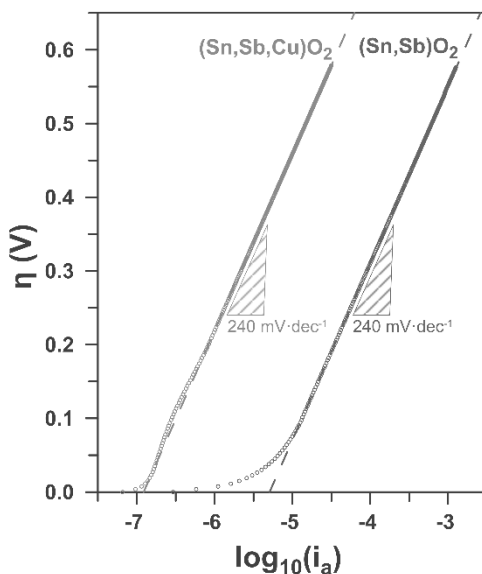


Figure 11. Tafel plot

Where S denotes an active site on the surface of the electrode,  $\bullet$  represents a chemical radical, and subscript ads refers to adsorbed intermediate species on the surface. Equation 3 is the rate-limiting reaction in this case, since the Tafel

slope is equal or higher to  $120 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$  (56). This favors the accumulation of hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}$ ), which is what is wanted in an EAOP anode.

Table 3. Oxygen evolution reaction Tafel parameters.

Electrode	b ( $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )	$i_0$ ( $\text{A}\cdot\text{cm}_a^{-2}$ )
(Sn,Sb) $\text{O}_2$	240	$5.08 \times 10^{-6}$
(Sn,Sb,Cu) $\text{O}_2$	240	$1.23 \times 10^{-7}$

Although the mechanism is the same in both ceramic electrodes, the kinetic parameters are not, as it can be deduced from the different values of the exchange current density ( $i_0$ ): the (Sn,Sb,Cu) $\text{O}_2$  electrode has an exchange current density one order of magnitude lower than the (Sn,Sb) $\text{O}_2$  electrode. This confirms the observations extracted from the CVs and the pseudo-steady-state polarization curve: the addition of CuO "inactivates" the electrode, improving it as EAOP anode. This is consistent with the results obtained by Brossard and Marquis (57) who already observed that the OER activity of copper was relatively low. Jaksic and co-workers proposed that the anomalously low OER activity of copper was due to the presence of electrons more than d8 (58,59), which leads to a weaker electrode-OH interaction, which in turn leads to a lower OER activity. This explains why, adding copper to the (Sn,Sb) $\text{O}_2$  electrode decreases its OER activity, improving its performance as EAOP anode.

Finally, figure 12 compares the NOR degradation kinetics for the 3 considered anodes, at the same current density (i.e  $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). It can be observed that for all 3 anodes, after 4 hours, NOR has been completely degraded. The fastest removal of NOR is obtained for the BDD anode followed by the ceramic (Sn,Sb,Cu) $\text{O}_2$  electrode. Figure 13 shows the evolution of TOC (i.e. proxy of the NOR mineralization) with time, for the 3 considered anodes. It can be observed that in all 3 cases, the TOC concentration decreases with time. The highest mineralization degree is achieved with the BDD electrode, while the ceramic (Sn,Sb,Cu) $\text{O}_2$  electrode is more efficient in terms of NOR mineralization than the (Sn,Sb) $\text{O}_2$  ceramic electrode, approaching mineralization values close to those obtained with the BDD electrode. These results are consistent with the results of the electrochemical characterization presented above, and confirm the observations extracted from the CVs, the pseudo-steady-state polarization curve and the Tafel plots: the addition of CuO "inactivates" the electrode, improving it as EAOP anode; thus, improving the degradation and mineralization of an organic compound (in this case, NOR).

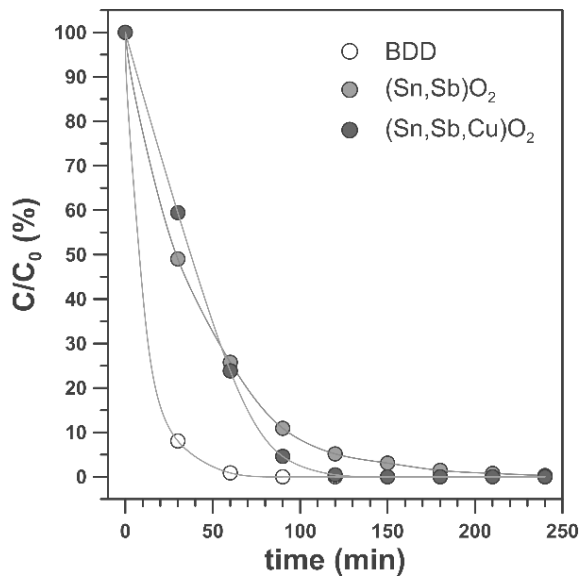


Figure 12. Effect of the electrode material on the decay of the relative NOR concentration as a function of time.

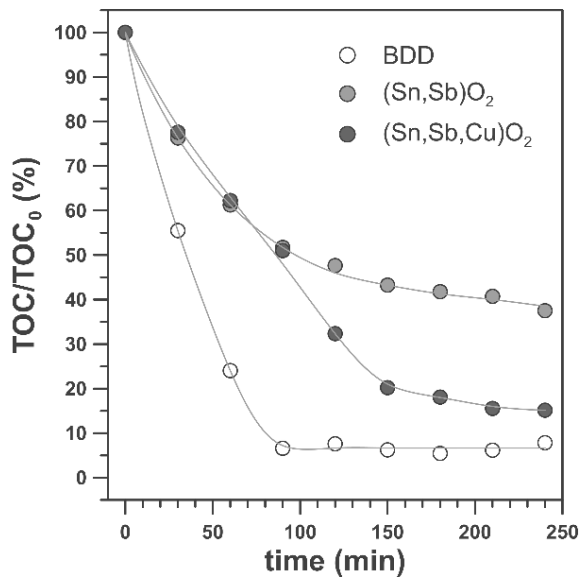


Figure 13. Effect of the electrode material on the decay of the relative TOC concentration as a function of time.



## 4 Conclusions

The use of copper oxide as sintering aid on a (Sb,Sn)O<sub>2</sub> electrodes processed by the traditional ceramic method has different effects over its properties depending on the added proportion. Densification and electrical resistivity increase with CuO content, but with different trends. That trends have in common a critical interval for CuO contents between 0.5 mol.% and 1.2 mol.%, where densification increases sharply, and resistivity shows a peak. This critical interval seems related with the transition from a porous microstructure of submicronic particles united trough necks to a nearly full-densified microstructure of micron-sized grains with some isolated and rounded pores.

A composition with 97.8 mol.% of SnO<sub>2</sub>, 1.0 mol.% of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 1.2 mol.% of CuO was considered a compromise between high densification (nearly zero open porosity) and low resistivity. The electrodes synthesized with this composition showed good mechanical properties and a resistivity around 1 Ω·cm, which allows its use as anode for electrooxidation processes.

The electrochemical characterization of this electrode showed that the addition of CuO as sintering aid significantly improves the electrochemical properties of the electrode as an EAOP anode with respect to the (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode, at the expense of worsening its electrochemical roughness factor. The main electrochemical improvements of the addition of CuO are the widening of the electrochemical window and the increase of the "inactivity" of the electrode. The addition of CuO does not change the OER mechanism, but it does change the kinetic parameters, leading to a kinetic situation in which the accumulation of hydroxyl radicals is higher. This makes the selected (Sn,Sb,Cu)O<sub>2</sub> electrode better than the (Sn,Sb)O<sub>2</sub> electrode as an EAOP anode, as it was confirmed by NOR degradation tests.

## Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministerio de Economía y Competitividad (Projects: CTQ2015-65202-C2-1-R and CTQ2015-65202-C2-2-R) and to the European Regional Development Fund (FEDER), for their economic support.

## Appendix 1

### Nomenclature

#### Roman letters

E	Electrode potential (V)
i	Current density ( $A \cdot m^{-2}$ )
$i_0$	Exchange current density ( $A \cdot m^{-2}$ )
OCP	Open circuit potential (V)
OEP	Oxygen evolution potential (V)

#### Greek letters

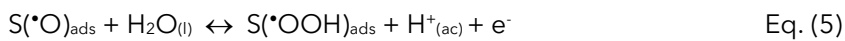
$\gamma$	Electrochemical rugosity factor
$\eta$	Overpotential (V)

#### Subscripts

a	Referred to active surface
g	Referred to geometric area

#### Equations

$$\gamma = Q_{total}/Q_{out} = (Q_{out} + Q_{in})/Q_{out} \quad \text{Eq. (1)}$$



## 5 Bibliography

1. Linares I., Martínez V. BC. Oxidation of persistent organic matter in industrial wastewater by electrochemical treatments. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 2011;2(1):21-36.
2. Chaplin BP. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ Sci Process Impacts*. 2014;16(6):1182-203. Doi: 10.1039/c3em00679d.
3. Trelu C, Chaplin BP, Coetsier C, Esmilaire R, Cerneaux S, Causserand C, et al. Electro-oxidation of organic pollutants by reactive electrochemical membranes. *Chemosphere*.2018;208:159-75. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.026.
4. Trelu C, Coetsier C, Rouch JC, Esmilaire R, Rivallin M, Cretin M, et al. Mineralization of organic pollutants by anodic oxidation using reactive electrochemical membrane synthesized from carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub>. *Water Res*. 2018; 131:310-9. Doi:10.1016/j.watres.2017.12.070.
5. Martínez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev*. 2006;35(12):1324-40. Doi:10.1039/B517632H.
6. Kent CA, Concepcion JJ, Dares CJ, Torelli DA, Rieth AJ, Miller AS, et al. Water oxidation and oxygen monitoring by cobalt-modified fluorine-doped tin oxide electrodes. *J Am Chem Soc*. 2013; 135(23):8432-5. Doi:10.1021/ja400616a.
7. Miranda MP, Del Rio R, Del Valle MA, Faundez M, Armijo F. Use of fluorine-doped tin oxide electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements. *J Electroanal Chem*. 2012;668:1-6. Doi:10.1016/j.jelechem.2011.12.022
8. Frasca S, Molero Milan A, Guet A, Goebel C, Pérez-Caballero F, Stiba K, et al. Bioelectrocatalysis at mesoporous antimony doped tin oxide electrodes - Electrochemical characterization and direct enzyme communication. *Electrochim Acta*. 2013;110:172-80. Doi:10.1016/j.electacta.2013.03.144
9. Evans CJ. Industrial uses of tin chemicals. In: *Chemistry of Tin*. Dordrecht: Springer Netherlands; 1998. p. 442-79. Doi:10.1007/978-94-011-4938-9\_12
10. Monrós G. El color de la cerámica : nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica.
11. Molera J, Pradell T, Salvado N, Vendrell-Saz M. Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes. *J Am Ceram Soc*. 1999;82(10):2871-5. Doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02170.x.

12. Tsai PP, Chen IC, Tzeng MH. Tin oxide (SnOX) carbon monoxide sensor fabricated by thick-film methods. *Sensors Actuators B Chem.* 1995;25(1-3):537-9. Doi:10.1016/0925-4005(95)85116-X.
13. Li F, Xu J, Yu X, Chen L, Zhu J, Yang Z, et al. One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles. *Sensors Actuators B.* 2002;81:165-9. Doi:10.1016/S0925-4005(01)00947-9.
14. Zuca S, Terzi M, Zaharescu M, Matiasovsky K. Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics. *J Mater Sci.* 1991;26(6):1673-6. Doi:10.1007/BF00544681.
15. Batzill M, Diebold U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci.* 2005;79(2-4):47-154. Doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
16. Mora-Gómez J, García-Gabaldón M, Ortega E, Sánchez-Rivera MJ, Mestre S, Pérez-Herranz V. Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO<sub>2</sub> for the removal of emerging compounds present in wastewater. *Ceram Int.* 2018;44(2):2216-22. Doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.178.
17. Leite ER, Cerri JA, Longo E, Varela JA, Paskocima CA. Sintering of ultrafine undoped SnO<sub>2</sub> powder. *J Eur Ceram Soc.* 2001; 21(5):669-75. Doi:10.1016/S0955-2219(00)00250-8.
18. Scarlat O, Mihaiu S, Aldica G, Groza J, Zaharescu M. Semiconducting densified SnO<sub>2</sub>-ceramics obtained by a novel sintering technique. *J Eur Ceram Soc.* 2004;24(6):1049-52 Doi:10.1016/S0955-2219(03)00387-X.
19. Lin Y, Wu C. The Properties of antimony-doped tin oxide thin films from the sol-gel process. *Surf Coatings Te.* 1996;88:239-47. Doi:10.1016/0257-8972(94)02393-X.
20. Garcia dos Santos IM, Longo E, Varela JA, Leite ER. Sintering of tin oxide processed by slip casting. *J Eur Ceram Soc.* 2000;20(14-15):2407-13. Doi:10.1016/S0955-2219(00)00130-8.
21. Krishnakumar T, Jayaprakash R, Pinna N, Phani AR, Passacantando M, Santucci S. Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles. *J Phys Chem Solids.* 2009;70(6):993-9. Doi:10.1016/j.jpics.2009.05.013
22. Medvedovski E. Tin oxide-based ceramics of high density obtained by pressureless sintering. *Ceram Int.* 2017;43(11):8396-405. Doi:10.1016/j.ceramint.2017.03.185.
23. Scarlat O, Mihaiu S, Aldica G, Zaharescu M, Groza JR. Enhanced Properties of Tin(IV) Oxide Based Materials by Field-Activated Sintering. *J Am Ceram Soc.* 2003; 86(6):893-7. Doi:10.1111/j.1151-2916.2003.tb03393.x.
24. Foschini CR, Perazolli L, Varela JA. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. *J Mater Sci.* 2004;39(18):5825-30. Doi:10.1023/B:JMSS.0000040095.03906.61.

25. Mihaiu S, Scarlat O, Aldica G, Zaharescu M. SnO<sub>2</sub> electroceramics with various additives. 2001;21:1801-4. Doi:10.1016/S0955-2219(01)00119-4.
26. Popescu AM, Mihaiu S, Zuca S. Microstructure and electrochemical behaviour of some SnO<sub>2</sub>-based inert electrodes in aluminium electrolysis. Zeitschrift fur Naturforsch - Sect A J Phys Sci. 2002;57(1-2):71-5. Doi:10.1515/zna-2002-1-210.
27. Rubenis K, Populoh S, Thiel P, Yoon S, Müller U, Locs J. Thermoelectric properties of dense Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramics. J Alloys Compd. 2017;692:515-21. Doi:10.1016/j.jallcom.2016.09.062.
28. Castro MS, Aldao CM. Characterization of SnO<sub>2</sub>-varistors with different additives. J Eur Ceram Soc. 1998;18(14):2233-9. Doi:10.1016/S0955-2219(97)00130-1.
29. Sahar MR, Hasbullah M. Properties of SnO<sub>2</sub>-based ceramics. J Mater Sci. 1995;30(20):5304-6. Doi:10.1007/BF00356085.
30. Nisiro D, Fabbri G, Celotti GC, Bellosi A. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO<sub>2</sub> -based ceramics. J. Mat. Sci. 2003; 38(12):2727-42. Doi:10.1023/A:1024459307992.
31. German RM. Sintering theory and practice. John Wiley & Sons, Inc; 1996: p 11-12.
32. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Experimental Quantification of the Effect of Nonlinearities on the EIS Spectra of the Cathodic Electrode of an Alkaline Electrolyzer. Fuel Cells. 2017; 17(3):391-401 Doi:10.1002/fuce.201600137.
33. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Mechanistic equivalent circuit modelling of a commercial polymer electrolyte membrane fuel cell. J Power Sources. 2018; 379:328-37. Doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.066.
34. Orazem ME, Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons; 2011.
35. Agarwal P, Orazem ME, Garcia-Rubio LH. Application of Measurement Models to Impedance Spectroscopy III. Evaluation of Consistency with the Kramers-Kronig Relations. J. Electrochem. Soc. 1995; 142 (12):4159-4168. Doi:10.1149/1.2048479.
36. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Total harmonic distortion based method for linearity assessment in electrochemical systems in the context of EIS. Electrochim Acta. 2015;186:598-612. Doi:10.1016/j.electacta.2015.10.152.
37. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Harmonic analysis based method for linearity assessment and noise quantification in electrochemical impedance spectroscopy measurements: Theoretical formulation and experimental validation for Tafelian systems. Electrochimica Acta. 2016; 211:1076-1091. Doi:10.1016/j.electacta.2016.06.133.

38. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for PEMFC impedance spectrum validation. *Int J Hydrogen Energy*. 2015; 40(34):11279-93. Doi:10.1016/j.ijhydene.2015.03.135.
39. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Application of a Montecarlo based quantitative Kramers-Kronig test for linearity assessment of EIS measurements. *Electrochim Acta*. 2016; 209:254-68 Doi:10.1016/j.electacta.2016.04.131.
40. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Optimization of the electrochemical impedance spectroscopy measurement parameters for PEM fuel cell spectrum determination. *Electrochim Acta*. 2015; 174:1290-8. Doi:10.1016/j.electacta.2015.06.106.
41. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Hydrogen crossover and internal short-circuit currents experimental characterization and modelling in a proton exchange membrane fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. 2014; 39(25):13206-16. Doi:10.1016/j.ijhydene.2014.06.15.
42. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Statistical Analysis of the Effect of the Temperature and Inlet Humidities on the Parameters of a PEMFC Model. *Fuel Cells*. 2015; 15(3):479-93. Doi:10.1002/fuce.201400163.
43. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Optimization of the Perturbation Amplitude for Impedance Measurements in a Commercial PEM Fuel Cell Using Total Harmonic Distortion. *Fuel Cells*. 2016; 16(4):469-79. Doi:10.1002/fuce.201500141.
44. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Harmonic Analysis Based Method for Perturbation Amplitude Optimization for EIS Measurements. *J Electrochem Soc*. 2017; 164(13):H918-24. Doi:10.1149/2.1451713jes.
45. Giner-Sanz JJ, Ortega EM, Pérez-Herranz V. Statistical analysis of the effect of temperature and inlet humidities on the parameters of a semiempirical model of the internal resistance of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*. 2018; 381:84-93. Doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.093.
46. Hrbac J, Halouzka V, Trnkova L, Vacek J. eL-Chem Viewer: A Freeware Package for the Analysis of Electroanalytical Data and Their Post-Acquisition Processing. *Sensors*. 2014; 14(8):13943-54. Doi:10.3390/s140813943.
47. Stan M, Mihaiu S, Crisan D, Zaharescu M. Subsolidus phase equilibrium in the Cu-Sb-O system. *Eur J Solid State Inorg Chem*. 1998;35(3):243-54. Doi:10.1016/S0992-4361(98)80005-2
48. Lalande Ñ, Ollitrault-fichet R, Boch P. Sintering behaviour of CuO-doped SnO<sub>2</sub>. *J Eur Ceram Soc*. 2000; 20 (14-15) :2415-2420. Doi:10.1016/S0955-2219(00)00153-9.

49. Zhang TS, Kong LB, Song XC, Du ZH, Xu WQ, Li S. Densification behaviour and sintering mechanisms of Cu- or Co-doped SnO<sub>2</sub>: A comparative study. *Acta Mater.* 2014;62(1):81-8. Doi:10.1016/j.actamat.2013.09.031.
50. García-Osorio DA, Jaimes R, Vazquez-Arenas J, Lara RH, Alvarez-Ramirez J. The Kinetic Parameters of the Oxygen Evolution Reaction (OER) Calculated on Inactive Anodes via EIS Transfer Functions: • OH Formation. *J Electrochem Soc.* 2017;164(11):E3321-8. Doi:10.1149/2.0321711jes.
51. Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. "Inner" and "outer" active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes. *Electrochim Acta.* 1990; 35(1):263-7. Doi:10.1016/0013-4686(90)85068-X
52. Reier T, Oezaslan M, Strasser P. Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt Catalysts: A Comparative Study of Nanoparticles and Bulk Materials. *ACS Catal.* 2012; 2(8):1765-72. Doi:10.1021/cs3003098.
53. Kötz R, Stucki S, Carcer B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes. *J Appl Electrochem.* 1991; 21(1):14-20. Doi:10.1007/BF01103823.
54. Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta.* 1994; 39(11-12):1857-62. Doi:10.1016/0013-4686(94)85175-1.
55. Jeff N. Soderberg, Anne C. Co, Aislinn H. C. Sirk and, Birss\* VI. Impact of Porous Electrode Properties on the Electrochemical Transfer Coefficient. *J. Phys. Chem. B,* 2006; 110(21): 10401-10410. Doi:10.1021/jp060372f.
56. Liu B, Wang C, Chen Y. Surface determination and electrochemical behavior of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> ternary oxide coatings in oxygen evolution reaction application. *Electrochim Acta.* 2018; 264:350-7. Doi:10.1016/j.electacta.2018.01.141.
57. Brossard L, Marquis B. Electrocatalytic behavior of Co/Cu electrodeposits in 1M KOH at 30°C. *Int J Hydrogen Energy.* 1994; 19(3):231-7. Doi:10.1016/0360-3199(94)90091-4.
58. Jaksic JM, Ristic NM, Krstajic N V., Jaksic MM. Electrocatalysis for hydrogen electrode reactions in the light of fermi dynamics and structural bonding FACTORS—I. individual electrocatalytic properties of transition metals. *Int J Hydrogen Energy.* 1998;23(12):1121-56. Doi:10.1016/S0360-3199(98)00014-7.
59. Fazle Kibria AKM, Tarafdar SA. Electrochemical studies of a nickel-copper electrode for the oxygen evolution reaction (OER). *Int J Hydrogen Energy.* 2002; 27(9):879-84. Doi:10.1016/S0360-3199(01)00185-9.





## 5.5 Artículo 5

---

Efecto de un generador de poros sobre la microestructura y la resistividad de electrodos de  $\text{SnO}_2$  dopado con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ .





## Effect of pore generator on microstructure and resistivity of $\text{Sb}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO}$ doped $\text{SnO}_2$ electrodes

**Autores:** M.-J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

**Revista:** Journal of Porous Materials. J Porous Mater 27, 1801-1808 (2020)

**DOI:** 10.1007/s10934-020-00959-0

### RESUMEN

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes could be an alternative to the ones currently used ones in the electrooxidation process of water pollutants. The rise of electrode surface by introducing a porogen agent on the composition was analysed in order to increase the electrochemical active surface. For this reason, several substances were tested. Although the densification and total pore volume had similar values, the microstructures and the pore size distributions generated were strongly dependent on porogen nature. A total of five porogens were tested, but petroleum coke turned out to be the best option for these electrodes. It was found that the electrical resistivity depends on the nature of pore generator. Furthermore, its relation to the porosity can be modelled with Archie's or Pabst's equations.



*J Porous Mater* 27, 1801–1808 (2020)

## Effect of pore generator on microstructure and resistivity of $\text{Sb}_2\text{O}_3$ and CuO doped $\text{SnO}_2$ electrodes

M.-J. Sánchez-Rivera<sup>a</sup>, A. Gozalbo<sup>a,b</sup>, V. Pérez-Herranz<sup>c</sup>, S. Mestre<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Instituto Universitario de Tecnología Cerámica, Universitat Jaume I, Castellón, Spain.

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química. Universitat Jaume I, Castellón, Spain.

<sup>c</sup> IEC Group, Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universitat Politècnica de València, Spain.

Corresponding author: mariajose.sanchez@itc.uji.es (M.-J. Sánchez-Rivera).

<https://doi.org/10.1007/s10934-020-00959-0>

### Abstract

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  and CuO doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes could be an alternative to the ones currently used ones in the electrooxidation process of water pollutants. The rise of electrode surface by introducing a porogen agent on the composition was analysed in order to increase the electrochemical active surface. For this reason, several substances were tested. Although the densification and total pore volume had similar values, the microstructures and the pore size distributions generated were strongly dependent on porogen nature. A total of five porogens were tested, but petroleum coke turned out to be the best option for these electrodes. It was found that the electrical resistivity depends on the nature of pore generator. Furthermore, its relation to the porosity can be modelled with Archie's or Pabst's equations.

### Keywords

Electrode, Sintering, Porosity, Microstructure, Electrical conductivity

## 1 Introduction

One of the most important alternatives to eliminate water contaminants is the electrooxidation process. A chemical reaction takes place on the anode surface, generating hydroxyl radicals that allow the complete mineralization of organic pollutants [1]. However, the highly oxidizing environment requires anodes which

withstand a chemical attack. Therefore, currently used electrodes are based on titanium oxides as well as tin-doped indium oxide [2], tin oxide doped with fluorine [3] or boron-doped diamond [4]. One of the main disadvantages of those electrodes is their high cost, either by the scarce elements that they include or by the expensive techniques needed for their manufacturing. Nevertheless, recent studies show that antimony and copper doped tin oxide electrodes processed by the traditional ceramic method can be a good option to replace the current anodes used in the electrooxidation process. In this way, recalcitrant and emergent contaminants from wastewaters can be removed [5].

The main component of the alternative electrode, tin oxide, is an n-type semiconductor used in a wide range of chemical and electronic applications [6-12]. Despite this, it is also recognized for its poor sinter ability [13]. It is the main drawback of its processing, although it is possible to improve their densification through some additives as ZnO, CeO<sub>2</sub> or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14-16]. In a previous work, the authors tested copper oxide as sintering aid since many researchers had successfully tested it on SnO<sub>2</sub>-based anodes used in the manufacture of aluminium [17-19]. The electrochemical characterization of this new ceramic electrode demonstrated that it fulfilled the needs of an anode for electrooxidation [20]. This electrode reached a high densification, and consequently a reduced open porosity. This fact constrained the electrochemical active surface, which is a critical parameter to improve its efficiency in electrooxidation processes. A network of interconnected pores can increase the contact area between the electrode and the effluent to be treated, and the simplest way to create it is to introduce a material that leaves voids after sintering.

Pore generators (also known as porogens) are frequently used in the synthesis of porous ceramics. They are substances which decomposes or oxidizes during the sintering thermal treatment creating these voids in the structure. Depending on the application and the process conditions, it can be an organic or inorganic compound. In addition, the porosity and the pore size distribution in the sintered specimen could be modified by varying the porogen type, its proportion or its properties (mainly particle size distribution). In the field of ceramic membranes [21,22], some renowned porogens are starch [23], polyethylene glycol [24], calcium carbonate [25] or kaolin [26]. A number of research studies have also shown that urea [27-29] can be used as a porogen agent, because it can increase the specific surface and also regulate the pore size distribution. In this way, generating some meso-pores which achieve a better electrochemical performance of the specimen. As a secondary effect, an increase in porosity theoretically will lead to an increase in the resistivity of the electrodes, nonetheless this phenomenon is difficult to model. Some equations

have been proposed to relate porosity and electrical resistivity (or its inverse, the conductivity), but broad acceptance has not been attained yet.

This work has focused on the creation of porous  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes as the first requirement to increase their electrochemically active surface. At the same time, ceramic densification degree at the local level must be maintained in order to minimize the increase of electrical resistivity. Finally, a study of the effect of five pore generators (starch, ammonium nitrate, urea, ammonium carbonate and petroleum coke) on the microstructure and electrical properties of the electrodes was carried out. Starch is a quite common pore generator in ceramic experimentation. The other four were chosen owing to their low ash content after calcining and their different mechanical behavior with respect to starch, with different degrees of similarity to a ceramic oxide. The effect of porosity over resistivity was measured. Furthermore, the viability of modelling the relationship between the two parameters with each of the proposed equations was evaluated.

## 2 Experimental procedure

Ceramic raw materials used in the synthesis of the electrodes were  $\text{SnO}_2$  (purity 99.85 %, Qu imialmel S.A., Spain),  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  as a dopant (purity 99.0 %, Alfa-Aesar, Germany) and  $\text{CuO}$  as a sintering aid (purity 97.0 %, Panreac S.A., Spain) in molar percentages of 97.8 mol.% of  $\text{SnO}_2$ , 1.0 mol.% of  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and 1.2 mol.% of  $\text{CuO}$  respectively (reference composition R). Each one of the pore generators, starch (Roquette Freres S.A., France),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (purity  $\geq 98.0$  %, Sigma Aldrich, Spain), urea (99.0-100.5 %, Panreac S.A., Spain),  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Panreac S.A., Spain) and petroleum coke (British petroleum), was mixed with the ceramic fraction in 20/80 wt.% proportion. Every composition included as a ligand 0.8 wt.% of polyvinylalcohol in addition (Mowiol 8-88, Clariant Iberica S.A. Spain). Table 1 shows the six compositions with the estimation of the volumetric fraction of porogen, calculated from the respective densities.

The ceramic raw materials were mixed using water as a fluid in a planetary mill working at 230 rpm for an hour (Pulverisette 5, Fritsch GmbH, Germany). The obtained suspension was dried in an oven at 110 °C for 24 h. The dry powder was sieved through a 600  $\mu\text{m}$  mesh and mixed with the pore generator. Those mixtures were dry way prepared due to the high solubility of some porogen agents. A treatment of 30 s was used in an electric grinder with a constant speed. Every composition was moistened to 5.0% (kg water/kg dry solid) and prismatic specimens of 40x5x5 mm were shaped with a uniaxial manual press (Robima S.A., Spain), working at 250  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Finally, the samples were sintered in a laboratory furnace (RHF1600, Carbolite Furnaces, UK) following specific thermal

treatments designed to allow the complete decomposition or oxidation of the pore generator included in the specimen and to obtain samples which could be manipulated without fracture (Table 2).

Bulk density of green and sintered specimens was measured by mercury immersion (Archimedes' method). However, the data of green bulk density of the electrodes was calculated as the result of discounting the porogen content to the experimental value of green bulk density. The densification was calculated as the change in bulk density due to sintering divided by the change needed to attain a pore-free solid (according to German [30]). In other words, densification was referred only to the ceramic fraction, excluding porogens. The pore size distribution as well as the total pore volume and characteristics pore diameters of the electrodes were measured through the mercury intrusion technique (AutoPore IV 9500, Micromeritics, USA) and the microstructure was visualized by FEG-SEM (QUANTA 200F, FEI Co, USA) in polished sections of selected samples. The electrical resistivity of sintered samples was measured with a resistance meter (RM 3545, Hioki E.E. Corp. Japan) by the four-points method, taking the average of ten measures for each specimen.

Table 1. Tested compositions (in wt.%).

Comp.	Ceramic			Porogen		PVA	Estimated porogen volume (%)
	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	type	wt.%		
R	97.48	1.93	0.59	-	-	0.80	-
S	77.95	1.55	0.50	Starch	20	0.80	26.0
AN	77.95	1.55	0.50	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	20	0.80	11.6
U	77.95	1.55	0.50	Urea	20	0.80	15.2
A	77.95	1.55	0.50	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	0.80	13.3
C	77.95	1.55	0.50	coke	20	0.80	14.8



Table 2. Sintering thermal treatments used with every composition ( $T_0$  = initial temperature,  $r_i$  = heating rate of stage  $i$ ,  $T_i$  = final temperature of stage  $i$ ,  $t_i$  = soaking time at the final temperature of stage  $i$ ).

Param.	Pore generator included on the composition					
	None	Starch	NH <sub>4</sub> -NO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> -CO <sub>3</sub>	Urea	Coke
$T_0$ (°C)	25	25	25	25	25	25
$r_1$	15	10	10	1	1	10
$T_1$ (°C)	1200	200	200	200	300	200
$t_1$ (min)	360	60	60	60	0	60
$r_2$		1	0.5	15	2	1
$T_2$ (°C)		300	300	1200	400	300
$t_2$ (min)		60	60	360	0	60
$r_3$		1	15		15	1
$T_3$ (°C)	Natural cooling	500	1300		1200	500
$t_3$ (min)		60	360		360	60
$r_4$		15		Natural cooling		15
$T_4$ (°C)		1200	Natural cooling		Natural cooling	1200
$t_4$ (min)		360				360
		Natural				Natural

### 3 Experimental results and discussion

#### a. Effects of porogens on processing

As expected, not all porogens were compatible with tin oxide processing. Starch and ammonium nitrate produced important defects during specimen's shaping, as cracks and laminations, which invalidated them after sintering for further studies. Firstly, starch is well known as an organic porogen agent that is broadly used in porous ceramic manufacture. However, their mechanical behavior under pressing is very different from the SnO<sub>2</sub>-based mixture. To be precise, the behavior of starch along pressing causes many fissures that make the green samples very fragile. In addition, the sintering treatment generates specimens with plenty of cracks even though thermal cycle was adapted to facilitate a slow oxidation of starch. Secondly, the composition with ammonium nitrate could be shaped without too much difficulty. However, numerous efflorescences were observed on the surface of the specimens after drying, possibly due to the migration of the salt. In addition, sintered specimens lost uniformity and presented a very low densification and mechanical resistance, regardless of having adjusted the thermal cycle to allow a slow decomposition of ammonium nitrate before densification started.

As it can be observed in figure 1, sintered samples obtained with these two porogens were easily broken. Consequently, starch and ammonium nitrate were considered inadequate porogens for the SnO<sub>2</sub>-based electrodes, at least with the employed processing conditions.

Urea, ammonium carbonate and coke, showed a better behavior throughout the process. The green samples could be manipulated without breaking. Only urea-containing specimens needed more care during shaping due to being more fragile. The compositions with ammonium carbonate and coke showed a similar behavior to the porogen-free composition. In the case of the A composition, the high moisture value obtained after drying in the oven (27.8 % in comparison with 5.0 % and 4,1 % for compositions U and C respectively) indicates an almost complete decomposition of the ammonium carbonate together with the elimination of the water added to facilitate the pressing.

Nevertheless, the sintering thermal treatment can cause the specimens to break under the pressure of the gases generated, considering that part of the porogen may be present in the specimens. If the complete decomposition of ammonium carbonate in the oven is confirmed, this porogen can be used in the future without modifying the sintering thermal cycle corresponding to the reference composition, shortening the process of obtaining porous electrodes.

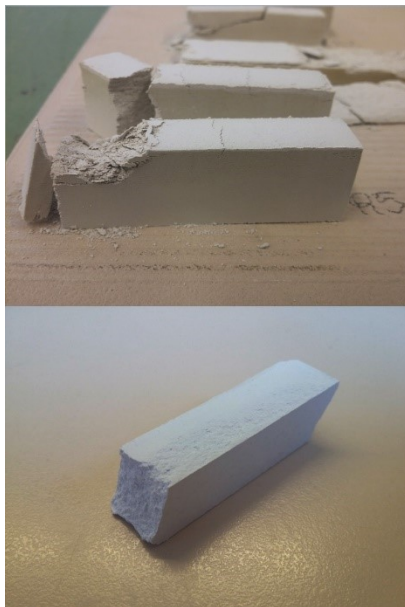


Figure 1. Sintered electrodes which included starch (upper) and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (down) as porogens.

#### b. Effect of porogens on bulk density, microstructure, and pore size distribution

Bulk density of the shaped samples showed a decrease with respect to composition R as consequence of porogen addition to every composition (Figure 2). Nevertheless, the estimation of the bulk density discounting the porogen combined with the estimation of ceramic mixture's true density from the true densities of the three oxides ( $6.842 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) allowed the calculation of the porosity of ceramic specimens excluding the porogen.

This porogen-excluded green porosity of compositions U, A and C specimens were similar and around a 38% higher than the reference composition, that is coherent with the similar values of the estimated volume proportion of each porogen (Table 1). As a result, it was observed that the effect of the three porogens depended only slightly on their nature. After sintering, specimen's bulk density decreased from  $6.696 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  of reference composition to values between  $4.395 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (composition U) and  $3.998 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (composition A). Simultaneously, densification decreased from 95% to values in the 40-50% interval for the three porogen-containing specimens and porosity increased from 2% to around 40% (Figure 4). Therefore, ammonium carbonate is the most favourable compound to increase porosity, while urea is the one that increases it to a lesser extent and coke has an intermediate effect.

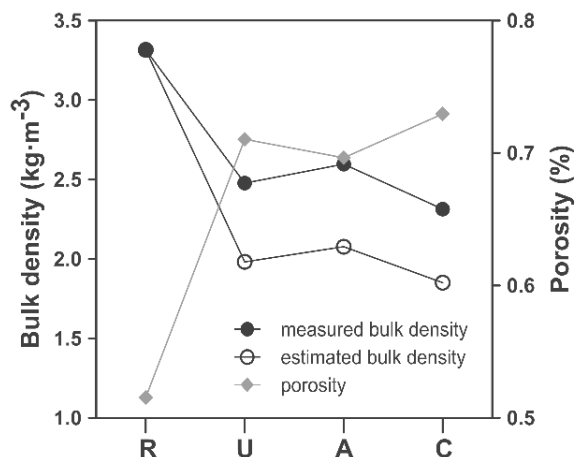


Figure 2. Experimental bulk density of green dry-pressed specimens and estimated values of their bulk density and porosity after discounting the mass and volume of the porogen.

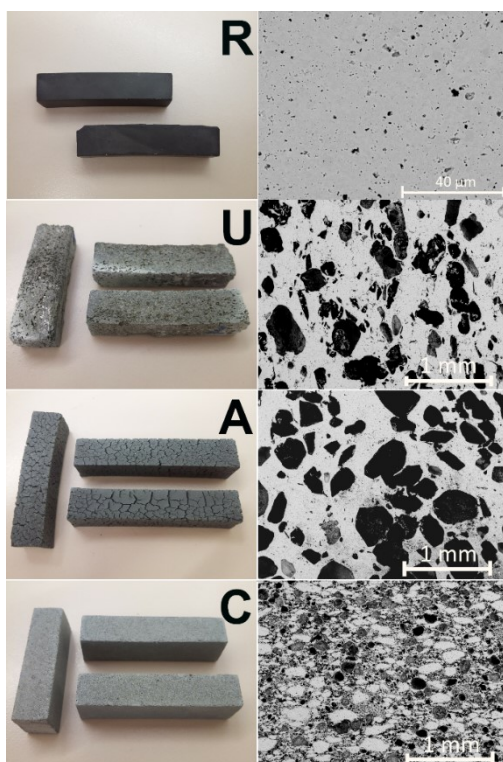


Figure 3. Visual appearance and micrographs of the sintered electrodes. R: base composition without porogen; U: composition with 20 wt.% of urea; A: composition with 20 wt.% of ammonium carbonate; C: composition with 20 wt.% of petroleum coke.

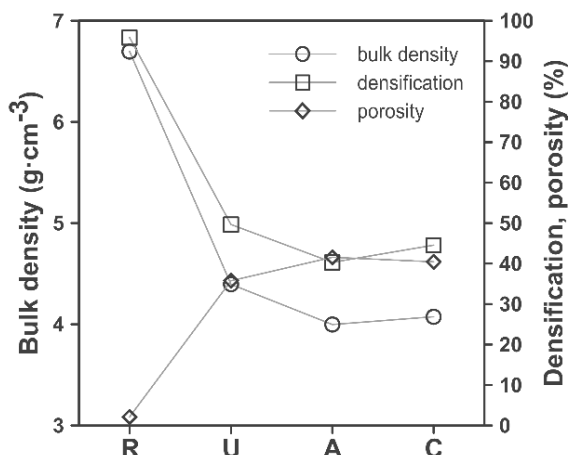


Figure 4. Bulk density, densification, and estimated porosity of the sintered specimens.

The appearance of the sintered electrodes was different for each of the compositions (Figure 3). Pores were nearly absent in the surface of reference specimens (composition R). In contrast, the other compositions generated specimens with a surface full of porosity, either with rounded pores, as in the case of compositions U and C, or in the form of cracks as it was the case with composition A.

All the specimens had enough mechanical strength to freely manipulate them and carry out their characterization. The differences in appearance were reflected in the microstructures, as SEM images show (Figure 3). Composition R specimens possessed a microstructure of a few, small and rounded pores, characteristic of the last stage of sintering. By contrast, ammonium carbonate and urea generate big pores with irregular shapes, probably related to the geometry of the porogen's particles, dispersed in a matrix which showed a high degree of densification at local level. Obviously, the big pores created by the porogen are not eliminated along the sintering thermal cycle.

On the other hand, coke generated a completely different microstructure. Instead of a dense microstructure where large pores are randomly distributed, a microporous microstructure was obtained, with a small proportion of denser zones (possible agglomerates present in the mix of raw materials given their rounded shape). This result means that particle size distribution of coke was displaced to lower diameters with respect to ammonium carbonate and urea, and it also seems that coke is easier to mix with the ceramic raw materials under the employed mixing parameters.

The characteristics of sample's microstructure was confirmed by the pore size distribution measurements (Figure 5). Compositions A and U specimens had a very similar pore size distribution but displaced to a little bigger diameter for the specimens processed with urea. Those distributions are not sigmoidal and pores with diameters bigger than 10 microns are the majority. By contrast, the pore size distribution created by the coke is approximately sigmoidal and centred around a diameter of 3 microns.

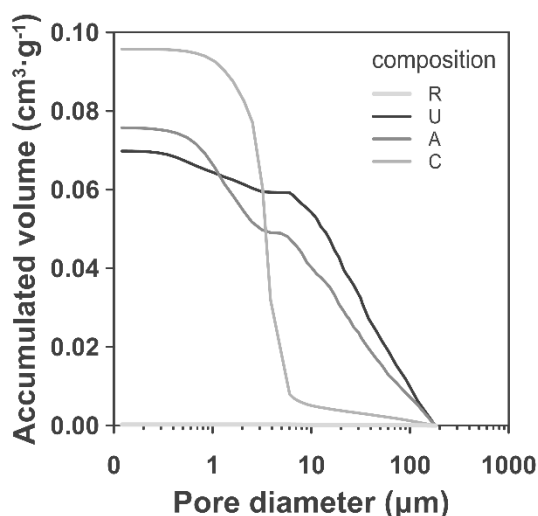


Figure 5. Pore size distribution of the sintered specimens.

On the other hand, the two sets of total pore volume data (measured by mercury intrusion and calculated from the difference between the estimated true density and the measured bulk density), allow the estimation of the proportion of closed porosity (Table 3).

As expected, nearly all the porosity is closed in composition R specimens. In fact, every porogen generates different proportions of closed porosity. Ammonium carbonate is the porogen which generates a higher proportion of closed porosity and coke is the one which generates a nearly completely open porosity, while urea generates an intermediate proportion of closed porosity.

Table 3: Results of the mercury intrusion assay and estimations of total pore volume, from the bulk density, and the fraction of closed porosity.

Ref.	Mercury intrusion assay			Estimation		
	Total pore volume (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	Total pore volume (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Closed pores (%)
R	0.0003	147.7	25.7	7.4	0.003	92.2
U	0.0698	115.8	28.0	1.5	0.081	14.2
A	0.0757	99.1	12.2	0.9	0.104	27.1
C	0.0957	5.6	3.5	1.7	0.099	3.5

### c. Effect of porogens on resistivity

The direct consequence of porosity is a decrease in electrode's electrical conductivity, as expected (Table 4). In particular, an increase of approximately three orders of magnitude was experienced when a 20 wt.% of porogen was included in the reference composition, whose consequence was a volume fraction of pores around 40%.

Table 4: Calculated parameters of Archie's and Pabst's equations.

Comp.	Archie's equation			Pabst's equation	
	$\rho$ (Ω·cm)	$\rho_0$ (Ω·cm)	m (-)	$\rho_0$ (Ω·cm)	k (-)
U	197.6	5.7	15.9	5.3	12.5
A	60.9	5.1	10.7	4.8	8.0
C	142.4	5.4	12.8	5.0	9.7

Some equations proposed in the bibliography has been tested to model the relation between the conductivity of pore-free material ( $\sigma_0$ ), the porosity ( $\varepsilon$ ) and the conductivity of the porous material ( $\sigma$ ), or its inverse the resistivity ( $\rho$ ).

- 1) Archie's empirical equation (Eq.1) proposes a potential relationship where  $m$  is the Archie's exponent, which is related to the connectivity between the nonconducting phase (pores) and the conducting one (ceramic) [31].

$$\sigma = \sigma_0(1 - \varepsilon)^m \quad \text{Eq.1}$$

- 2) Wagner equation (Eq. 2), [32].

$$\sigma \propto \sigma_0(1 - \varepsilon) \quad \text{Eq.2}$$

- 3) The Maxwell-Garnett model (Eq.3) and the Bruggeman approximation (Eq.4) were derived from Effective Medium Theory (EMT), which considers spherical inclusions in the matrix. [33].

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1-\varepsilon}{1+0.5\varepsilon} \quad \text{Eq.3}$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2-3\varepsilon}{2} \quad \text{Eq.4}$$

- 4) The Sun et al.'s equation considers that the effect of porosity varies depending on whether it is closed or open [34]. In this model the resistivity ( $\rho$ ) of a solid with a volume fraction  $w_1$  of closed porosity and a volume fraction  $w_2$  of open porosity is given by Eq. 5, considering  $\rho_0$  the resistivity of pore-free solid and  $x$  and  $y$  the fractions of open and closed porosity ( $x+y = 1$ ).

$$\rho = \rho_0 \frac{\frac{16+13.75w_1}{(4+4w_1)^2} + \frac{4+5.46w_2}{(2-1.91w_2)^2}}{x \frac{16+13.75w_1}{(4+4w_1)^2} + y \frac{4+5.46w_2}{(2-1.91w_2)^2}} \quad \text{Eq.5}$$

- 5) Pabst's exponential relation, which introduces the parameter  $\kappa$ , is a simplified version of their more complex model which entails spheroidal pores with different aspect ratios and orientations [35].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\kappa\varepsilon}{1-\varepsilon}\right) \quad \text{Eq.6}$$

The proposed models do not predict the strong variation in resistivity in function of porosity obtained in our specimens (Figure 6).



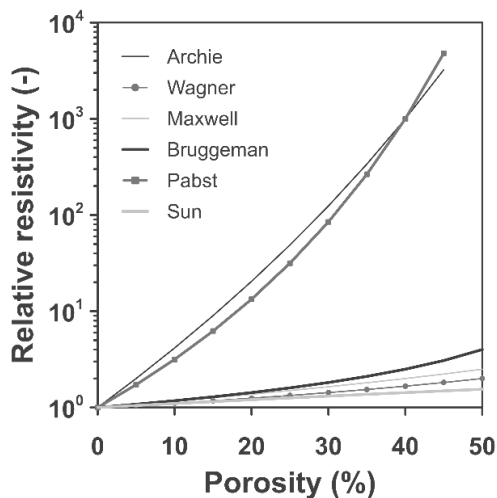


Figure 6. Calculated evolution of resistivity as a function of porosity according to six equations proposed in the bibliography. Whenever possible, real parameters of the samples have been used.

Only Archie's equation and Pabst's exponential equation gives an approximation but for high values of their respective parameter. To be precise, Archie's equation estimates the order of magnitude of the change in conductivity if the value of  $m$  is higher than ten, which is superior to values obtained for correlations of ionic conductivity-porosity in  $\text{La}_2\text{Mo}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ , YSZ,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  and  $\text{La}_{9.6}\text{Ge}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.15}$  which were 2.69, 2.74, 1.9 and 1.8 respectively [33]. In the case of  $k$  parameter of exponential equation, Pabst et al. deduced that this parameter could tend to infinity if the pores were in the form of randomly oriented disks, and the thickness could tend to zero [35], giving a possible interpretation of the obtained data. In addition, the experimental data for the three groups of samples cannot be modelled with a single pair of values for each model, meaning that porogen nature could also play a role over conductivity. The calculated values of the parameters of Archie and Pabst's equations for the three groups of samples pointed to a similar value of  $\rho_0$  for the porous-free sample (around  $5.4 \Omega \cdot \text{cm}$  for Archie's equation and  $5.1 \Omega \cdot \text{cm}$  for the Pabst's equation, Table 4), which was coherent with the identical nature of the ceramic matrix. However, the values of the second parameter showed notable differences, spanning from 10.8 to 15.9 in the case of  $m$  and from 8.0 to 12.5 in the case of  $k$ .

Assuming that parameter  $m$  is related to connectivity of the conductive phase, differences found in the calculated values would mean that in the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes the connectivity of the paths for the transfer of the electrons is much lower than that which would be deduced from

the microstructure, especially in the samples of compositions A and U. By contrast, samples of composition C would have a microstructure more in accordance with the value of  $m$ , even though its value is intermediate between the other two compositions. According to the Pabst et al. model, the shape of the pores should resemble finely oriented random discs, but only samples of composition C could approximate this estimate. These results seem to indicate that in samples A and U not all the ceramic phase actually is a path for charge carriers, but only a fraction of it. As a hypothesis, it could be suggested that gases generated by decomposition of urea and ammonium carbonate particles along sintering thermal treatment reduced the proportion of charge carriers in their surroundings, leaving a much more reduced network of paths for charge carriers. However, to the best of our knowledge, no data has been published showing the same behaviour in other electrically conductive ceramics.

#### 4 Conclusions

It has been demonstrated the viability of obtaining porous ceramic electrodes through the traditional ceramic method starting from a  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  composition with addition of a porogen. Nevertheless, the porogen must be selected considering its behaviour along the process. Firstly, the dry pressing shaping requires porogens with mechanical behaviour close to the ceramic matrix, which excludes materials as starches. Secondly, the drying stage prevents the use of salts that easily generate efflorescences, such as ammonium nitrate. Finally, the heat treatments designed to sinter the electrodes must include stages to slowly decompose/oxidize the selected porogen. Urea, ammonium carbonate or petroleum coke satisfy the above requirements.

The values for bulk density, densification and total pore volume were in the same order of magnitude for the sintered samples obtained with urea, ammonium nitrate or petroleum coke as porogen, when added in a 20 wt.% proportion. However, microstructure and pore size distribution were strongly dependent of porogen nature. Urea and ammonium nitrate generate a microstructure of big pores partially connected, whereas petroleum coke generates a more homogeneous microstructure of smaller pores and fully connected. Therefore, it is possible to have a certain degree of control over the microstructure through an adequate selection of porogen.

Electrical resistivity increases with porosity, but the magnitude of the change can only be modelled with Archie's or Pabst's equations. Both equations estimate similar values of the resistivity for the pore-free electrode, although the parameters related to the microstructure take abnormally high values in the case of urea and ammonium carbonate. These values could be interpreted

considering that not all the ceramic matrix intervenes in the transfer of charge carriers. The cause would be that some processes related to urea or ammonium carbonate behaviour along the thermal cycle reduce the conductivity of the ceramic matrix fraction closest to them. As a direct result, petroleum coke seems to be a good material to create porosity in  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and CuO doped  $\text{SnO}_2$  ceramic electrodes processed by the traditional ceramic method.

## 5 Acknowledgements

The authors are very grateful to the Ministerio de Economía y Competitividad (Projects: CTQ2015-65202-C2-1-R and CTQ2015-65202-C2-2-R) and to the European Regional Development Fund (FEDER), for their economic support.

## 6 References

- [1] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324-1340. doi:10.1039/B517632H.
- [2] C.A. Kent, J.J. Concepcion, C.J. Dares, D.A. Torelli, A.J. Rieth, A.S. Miller, P.G. Hoertz, T.J. Meyer, Water oxidation and oxygen monitoring by cobalt-modified fluorine-doped tin oxide electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 8432-8435. doi:10.1021/ja400616a.
- [3] M.P. Miranda, R. Del Rio, M.A. Del Valle, M. Faundez, F. Armijo, Use of fluorine-doped tin oxide electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements, *J. Electroanal. Chem.* 668 (2012) 1-6. doi:10.1016/j.jelechem.2011.12.022.
- [4] M.A.Q. Alfaro, S. Ferro, C.A. Martínez-Huitle, Y.M. Vong, Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 227-236. doi:10.1590/S0103-50532006000200003.
- [5] J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, M.-J. Sánchez-Rivera, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped  $\text{SnO}_2$  for the removal of emerging compounds present in wastewater, *Ceram. Int.* 44 (2018) 2216-2222. doi:10.1016/j.ceramint.2017.10.178.
- [6] C.J. Evans, Industrial uses of tin chemicals, in: *Chem. Tin*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1998: pp. 442-479. doi:10.1007/978-94-011-4938-9\_12.
- [7] J. Molera, T. Pradell, N. Salvadó, M. Vendrell-Saz, Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (2004) 2871-2875. doi:10.1111/j.1151-2916.1999.tb02170.x.

- [8] P.P. Tsai, I.-C. Chen, M.H. Tzeng, Tin oxide ( $\text{SnO}_x$ ) carbon monoxide sensor fabricated by thick-film methods, *Sensors Actuators B Chem.* 25 (1995) 537-539. doi:10.1016/0925-4005(95)85116-X.
- [9] F. Li, J. Xu, X. Yu, L. Chen, J. Zhu, Z. Yang, X. Xin, One-step solid-state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles, *Sensors Actuators B.* 81 (2002) 165-169.
- [10] S. Zuca, M. Terzi, M. Zaharescu, K. Matiasovsky, Contribution to the study of  $\text{SnO}_2$ -based ceramics, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 1673-1676. doi:10.1007/BF00544681.
- [11] M. BATZILL, U. DIEBOLD, The surface and materials science of tin oxide, *Prog. Surf. Sci.* 79 (2005) 47-154. doi:10.1016/j.progsurf.2005.09.002.
- [12] G. Monrós, El color de la cerámica: nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica.
- [13] E.R. Leite, J.A. Cerri, E. Longo, J.A. Varela, C.A. Paskocima, Sintering of ultrafine undoped  $\text{SnO}_2$  powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 669-675. doi:10.1016/S0955-2219(00)00250-8.
- [14] S. Mihaiu, O. Scarlat, G. Aldica, M. Zaharescu,  $\text{SnO}_2$  electroceramics with various additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1801-1804. doi:10.1016/S0955-2219(01)00119-4.
- [15] C.R. Foschini, L. Perazolli, J.A. Varela, Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5825-5830. doi:10.1023/B:JMSC.0000040095.03906.61.
- [16] M.S. Castro, C.M. Aldao, Characterization of  $\text{SnO}_2$ -varistors with different additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2233-2239. doi:10.1016/S0955-2219(97)00130-1.
- [17] A.-M. Popescu, S. Mihaiu, S. Zuca, Microstructure and Electrochemical Behaviour of some  $\text{SnO}_2$ -based Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis, *Zeitschrift Für Naturforsch. A.* 57 (2002) 71-75. doi:10.1515/zna-2002-1-210.
- [18] M.R. Sahar, M. Hasbullah, Properties of  $\text{SnO}_2$ -based ceramics, 30 (1995) 5304-5305.
- [19] D. Nisiro, G. Fabbri, G.C. Celotti, A. Bellosi, Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense  $\text{SnO}_2$ -based ceramics, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2727-2742. doi:10.1023/A:1024459307992.
- [20] M.-J. Sánchez-Rivera,  $\text{CuO}$  improved  $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$  ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2018).
- [21] B. Das, B. Chakrabarty, P. Barkakati, Preparation and characterization of novel ceramic membranes for micro-filtration applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14326-14333. doi:10.1016/j.ceramint.2016.06.125.

- [22] I. Hedfi, N. Hamdi, M.A. Rodriguez, E. Srasra, Development of a low cost micro-porous ceramic membrane from kaolin and Alumina, using the lignite as porogen agent, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5089–5093. doi:10.1016/j.ceramint.2015.12.023.
- [23] M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz, E. Sánchez, S. Mestre, Effect of porosity on the effective electrical conductivity of different ceramic membranes used as separators in electrochemical reactors, *J. Memb. Sci.* 280 (2006) 536–544. doi:10.1016/j.memsci.2006.02.007.
- [24] J.-H. Kim, K.-H. Lee, Effect of PEG additive on membrane formation by phase inversion, *J. Memb. Sci.* 138 (1998) 153–163. doi:10.1016/S0376-7388(97)00224-X.
- [25] B.K. Nandi, R. Uppaluri, M.K. Purkait, Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications, *Appl. Clay Sci.* 42 (2008) 102–110. doi:10.1016/j.clay.2007.12.001.
- [26] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Condom, Porous ceramic membranes prepared from kaolin, *Desalin. Water Treat.* 12 (2009) 415–419. doi:10.5004/dwt.2009.1051.
- [27] Q. Guibao, L. Tengfei, W. Jian, B. Chenguang, Preparation of Titanium Foams with Uniform and Fine Pore Characteristics Through Powder Metallurgy Route Using Urea Particles as Space Holder, in: Springer, Cham, 2018: pp. 861–868. doi:10.1007/978-3-319-72526-0\_82.
- [28] K. Zou, Y. Deng, J. Chen, Y. Qian, Y. Yang, Y. Li, G. Chen, Hierarchically porous nitrogen-doped carbon derived from the activation of agriculture waste by potassium hydroxide and urea for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources.* 378 (2018) 579–588. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.12.081.
- [29] S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1929–1934. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.031.
- [30] R.M. German, *Sintering theory and practice*, John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [31] G.E. Archie, The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics, *Trans. AIME.* 146 (1942) 54–62.
- [32] P. WAGNER, J.A. O'ROURKE, P.E. ARMSTRONG, Porosity Effects in Polycrystalline Graphite, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 214–219. doi:10.1111/j.1151-2916.1972.tb11262.x.
- [33] H. El Khal, A. Cordier, N. Batis, E. Siebert, S. Georges, M.C. Steil, Effect of porosity on the electrical conductivity of LAMOX materials, *Solid State Ionics.* 304 (2017) 75–84. doi:10.1016/j.ssi.2017.03.028.

[34] S. Tian-Ming, D. Li-Min, W. Chen, G. Wen-Li, W. Li, T.-X. Liang, NEW CARBON MATERIALS Effect of porosity on the electrical resistivity of carbon materials, *New Carbon Mater.* 28 (2013) 349-354. doi:10.1016/S1872-5805(13)60087-6.

[35] W. Pabst, E. Gregorová, Conductivity of porous materials with spheroidal pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2757-2766. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.040.



# 6

## Discusión de resultados





Una vez expuestas las publicaciones que componen este trabajo de investigación, se presenta a continuación una recopilación de los resultados más relevantes. Se analiza la influencia de los diferentes aditivos utilizados en cada una de las composiciones cerámicas estudiadas, tanto en lo que respecta a la sinterización de los electrodos, como a su conductividad eléctrica, puesto que ambas determinarán si los electrodos poseen el comportamiento mecánico y electroquímico requerido para la aplicación a la que irían destinados.

## 6.1 Electroodos cerámicos basados en óxido de zinc

### 6.1.2 Estudio de la conductividad eléctrica de los electroodos basados en óxido de zinc

Conforme se exponía en el apartado de materiales, el óxido de zinc es un material que se caracteriza, entre otras cosas, por su elevada capacidad de densificación. Esto, sumado a que se encontraron referencias bibliográficas al inicio de este trabajo, que posicionaban el ZnO dopado como una buena opción para conseguir cerámicas con una conductividad eléctrica apreciable, impulsó la primera línea de investigación de este trabajo de tesis doctoral. Algunos investigadores indicaban la idoneidad de dopar el ZnO con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a pesar de que, por un lado, las temperaturas de sinterización eran relativamente elevadas, y por otro lado, no estaba disponible un diagrama de fases completo del sistema ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  que indicase las proporciones en las que la solución sólida es termodinámicamente estable.

No obstante, se inició una serie de experimentos preliminares, de los cuales se obtuvieron resultados parcialmente positivos. Se consiguieron electroodos prismáticos de ZnO dopados con diferentes proporciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (entre 0,5 y 3,0 % molar) que presentaban una resistividad suficientemente baja para que fuese posible mantener intensidades de corriente notables sin utilizar diferencias de potencial muy elevadas. De hecho, los mejores resultados se obtuvieron, tras un diseño de experimentos planteado con los parámetros del tratamiento térmico, para una proporción del 1,5% molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y una temperatura máxima de 1100 °C. Sin embargo, al analizar la microestructura por microscopia electrónica de barrido, se detectó que se mantenían individualizadas partículas muy ricas en aluminio. No se pudo determinar si dichas partículas eran de alúmina sin reaccionar o de gahnita ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), dado que la matriz de ZnO que las rodeaba interfería en el análisis. Es decir, el dopado real había sido mínimo en caso de se hubiese producido en alguna medida.

Por ello, se decidió realizar un estudio con alúmina de diferente tamaño de partícula y comprobar si en el caso de tamaños micro y nanométricos se seguía observando el mismo efecto o si, por el contrario, esto facilitaba la reacción del dopante con el óxido de zinc. Este estudio derivó en la publicación del **artículo número 1** de esta tesis.

Este estudio puso de manifiesto que, tal y como indicaban las referencias bibliográficas, iban a ser necesarias condiciones extremas de sinterización, y conforme se intuía tras los ensayos preliminares, posiblemente el tamaño de partícula del dopante influiría en la interacción entre el ZnO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se consiguió sinterizar electrodos cerámicos de (Al,Zn)O a elevada temperatura (1300 °C), con una composición molar 99% ZnO - 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(coloidal), con excelentes características físicas y morfológicas, una densificación del 94% y una resistividad eléctrica muy baja, 0,003 Ω·cm.

Llegados a este punto, estos electrodos se presentaban como una prometedora alternativa a los electrodos cerámicos habitualmente utilizados a nivel industrial (ITO, FTO, Ebonex®). Sin embargo, tras los pertinentes ensayos electroquímicos por parte del grupo de investigación de la UPV, hubo que desestimar la continuidad de esta línea de investigación, ya que detectaron una rápida degradación de los electrodos en el baño alcalino utilizado en el proceso de electrooxidación de compuestos orgánicos.

## 6.2 Electrodos cerámicos basados en óxido de estaño

### 6.2.1 Estudio de la sinterización de los electrodos basados en óxido de estaño

Tal y como se ha descrito en apartados anteriores, el óxido de estaño es un material que se caracteriza por sinterizar sin densificar, lo cual supone un grave inconveniente en lo que refiere al manejo y colocación de piezas sinterizadas de este material en reactores electroquímicos, dado que influye de manera negativa sobre la resistencia mecánica de los electrodos.

Por ello, la primera serie experimental con este material consistió en identificar aditivos de sinterización que, modificando los mecanismos de sinterización del SnO<sub>2</sub>, ayudaran a aumentar su densificación final. Se sinterizaron pequeños electrodos de geometría cilíndrica (2 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor) con diferentes condiciones térmicas, siendo varios los aditivos estudiados: CeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; así como la cantidad utilizada de cada uno de ellos en la composición (1,0, 1,5, 2,0% molar).

Los primeros resultados hicieron que se desestimara la primera de las opciones ( $\text{CeO}_2$ ), ya que la densificación obtenida durante la sinterización de los electrodos fue nula y las piezas se desmoronaban con facilidad.

Sin embargo, para el caso del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y del  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sí que se observó una influencia clara de ambos aditivos sobre la densificación del  $\text{SnO}_2$ , tal y como se recoge, de manera detallada, en el **artículo número 2** y **artículo número 3** de este trabajo, respectivamente.

A modo de resumen, en la tabla 5 se muestra una comparativa de la densificación alcanzada en los electrodos de óxido de estaño al incluir cada uno de estos aditivos de sinterización. Tal y como se puede observar, de esta primera serie de experimentos se puede concluir que la adición de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  conduce a un significativo aumento de la densificación del  $\text{SnO}_2$ , dando como resultado electrodos cerámicos con buena resistencia mecánica y coste.

Tabla 5. Densificación de los electrodos cerámicos de estaño en función del tipo y cantidad de aditivo de sinterización utilizado (porcentaje molar). Parámetros del tratamiento térmico:  $T_{\text{máx}}=1300^\circ\text{C}$ , velocidad de calentamiento= $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , tiempo de permanencia= $1\text{h}$ .

Referencia	$\text{SnO}_2$ (%)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (%)	Densificación (%)
Sn-Bi_1	99	1	-	46
Sn-Bi_2	98	2	-	48
Sn-Li_1	99	-	1	85
Sn-Li_2	98	-	2	85

### 6.2.2 Estudio de la conductividad eléctrica de los electrodos basados en óxido de estaño

Una de las características más destacables del óxido de estaño es su baja conductividad eléctrica, la cual viene dada por su carácter semiconductor. Evidentemente, esto limita su aplicación como ánodo en procesos de electrooxidación. Por tanto, es necesario el uso de dopantes que mejoren su conductividad eléctrica. De entre todos los propuestos en la bibliografía, el óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) es uno de los dopantes más recurrentes y que mejores resultados ha proporcionado a diferentes investigadores.

Bajo esta premisa, se llevó a cabo una primera serie de experimentos, en la que se sinterizaron electrodos de geometría similar a la descrita en el apartado anterior, con proporciones de óxido de antimonio entre el 1 y el 3% molar, y

abarcando además un intervalo de temperaturas máximas del tratamiento térmico entre 1100 y 1300°C (manteniendo constantes tanto la velocidad de calentamiento en 5°C/min como un tiempo de permanencia de 1h). Los resultados derivados de esta fase inicial indicaban que era posible obtener electrodos cerámicos con bajas resistividades.

Se procedió así, a testear electrodos en los laboratorios del grupo de electroquímica de la UPV. Para ello, se escogió la composición intermedia, 98% SnO<sub>2</sub> - 2% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y se modificó la geometría de las probetas, sustituyendo los discos de 2 cm de diámetro por probetas prismáticas (2cm de ancho, 8cm de largo y 0,5cm de espesor) para facilitar la experimentación. Los resultados obtenidos se reflejan en la publicación "*Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO<sub>2</sub> for the removal of emerging compounds present in wastewater*" (Ceramics International 44 (2018) 2216-2222), mencionada en el apartado de difusión de resultados de esta memoria (Apartado 9).

Dado que los resultados fueron satisfactorios, se sinterizaron electrodos de esta misma geometría, pero con la composición 99% SnO<sub>2</sub> - 1% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (molar), obteniéndose unos datos de resistividad eléctrica del mismo orden de magnitud que con la composición anterior (Tabla 6), por lo que se decidió establecerla como composición de trabajo para las siguientes fases experimentales.

Tabla 6. Resistividad eléctrica de los electrodos cerámicos de estaño en función de la cantidad de dopante utilizado (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Parámetros del tratamiento térmico:  $T_{m\acute{a}x}=1200^{\circ}C$ , velocidad de calentamiento=5°C/min, tiempo de permanencia=1h.

Referencia	SnO <sub>2</sub> (%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Resistividad eléctrica (Ω·cm)	
			media	ε
ELC-01	99	1	0,0246*	0,0002
ELC-02	98	2	0,0411*	0,0002

\*Estos datos no están reflejados en ninguna publicación, se incluyen únicamente como resumen de esta fase experimental, con el objetivo de facilitar la comprensión del lector.

Aunque esta composición daba como resultado unos electrodos con un comportamiento electroquímico adecuado, éstos presentaban una resistencia mecánica reducida, resultando relativamente complicado su manejo en los reactores. Era necesario incluir un agente de sinterización en el sistema que

promoviera la densificación durante el proceso de sinterización a alta temperatura y que afectase en la menor medida posible a la resistividad.

En un primer momento se recurrió a los materiales con los que inicialmente se había conseguido aumentar la densificación del óxido de estaño, y se experimentó la adición de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a la composición ELC01. Pero los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, ya que la combinación de estos materiales desembocó en un aumento de la resistividad eléctrica en el primer caso y una nula densificación en el segundo.

Llegados a este punto, se optó por estudiar otros óxidos que, según la bibliografía, actúan como promotores del mecanismo de densificación del  $\text{SnO}_2$ , el  $\text{ZnO}$  y el  $\text{CuO}$ . Aunque los resultados preliminares fueron adecuados en ambos casos, en esta memoria únicamente se presentan los referidos al  $\text{CuO}$ , tal y como se recoge en el **artículo número 4** de este compendio, donde se describe el sistema  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (en el cual las proporciones utilizadas fueron 1,2, 1,0 y 97,8 % molar, respectivamente). Se obtuvieron electrodos cerámicos de geometría prismática, con buena conductividad eléctrica (en torno a  $1 \Omega\cdot\text{cm}$ ) y muy buena resistencia mecánica, esta última derivada de su elevada densificación (porosidad abierta prácticamente nula).

Además del mencionado artículo 4, esta fase experimental dio lugar a otras publicaciones (incluidas en el apartado 9), una de ellas, *"Effect of the CuO addition on a Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electrooxidation"* (*Chemosphere* 249 (2020) 126178).

### 6.2.3 Estudio de la microestructura de los electrodos basados en óxido de estaño

El estudio de la microestructura de los electrodos cerámicos de  $\text{CuO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  surge como sugerencia del grupo de trabajo de la UPV, quienes, llegados a este punto, remarcaron la importancia que tiene en el campo de la electroquímica la superficie específica y el número de sitios activos en un ánodo, ya que supone un aspecto clave para conseguir mayor eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos emergentes. La incorporación de  $\text{CuO}$  favorecía en tal medida la densificación que el número de sitios activos se reducía notablemente dado que los electrodos no presentaban porosidad abierta.

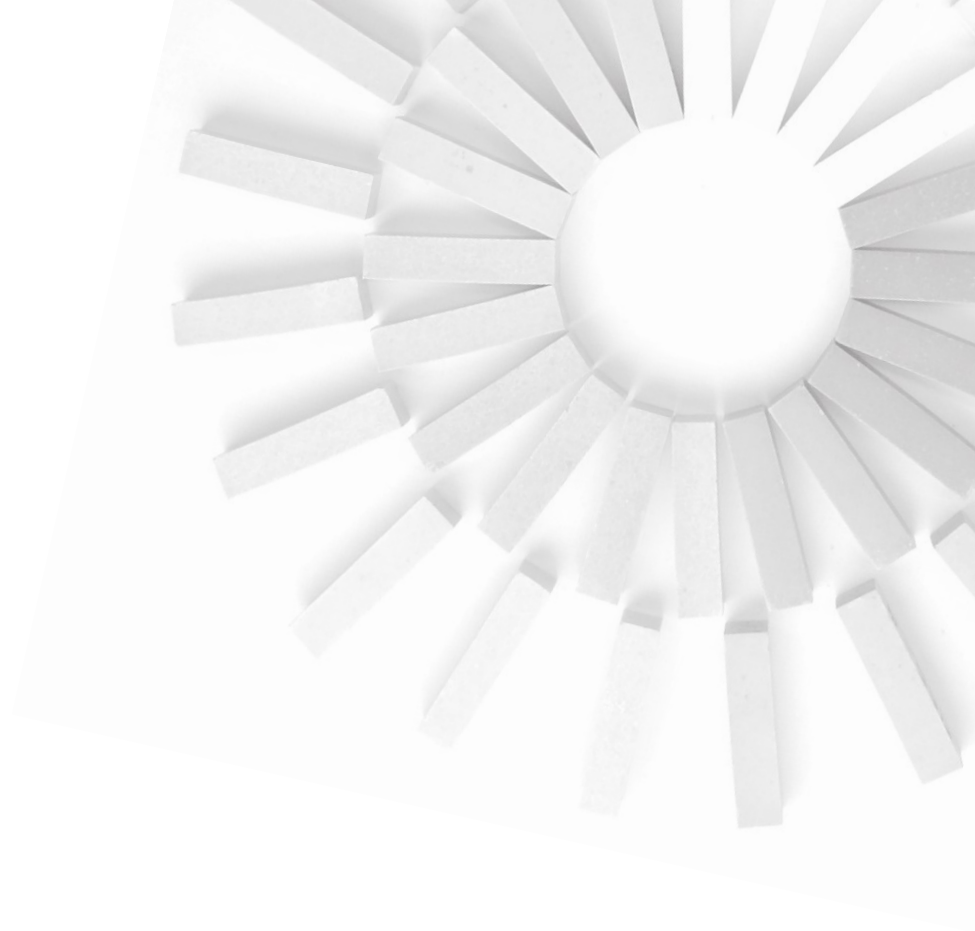
De esta manera, se inició una nueva etapa experimental basada en el estudio de diferentes generadores de poro. Los resultados más relevantes se han

presentado en el **artículo número 5** de esta tesis, los cuales muestran que es posible modificar la microestructura de los electrodos con la incorporación de un agente porógeno compatible con el procesado de la cerámica. Propiedades como la porosidad total y distribución de tamaño de poros, se pueden ajustar seleccionando el generador de poro, su proporción y su distribución de tamaño de partícula. Esta modificación de la microestructura influirá de manera determinante sobre la resistividad eléctrica de los electrodos. A mayor porosidad, mayor resistividad eléctrica, por lo que fue necesario alcanzar un compromiso.

Como resultado de esta línea de trabajo se sinterizaron electrodos de  $(\text{Sb,Cu,Sn})\text{O}_2$  modificados con un 20% en peso de coque de petróleo, los cuales poseían una distribución de tamaño de poro sigmoideal y centrada en un diámetro de  $3\ \mu\text{m}$ , con una resistividad eléctrica cercana a los  $100\ \Omega\cdot\text{cm}$  y una densificación próxima al 40,0%. Estos electrodos combinaban suficiente resistencia mecánica con una porosidad abierta bastante elevada (45,3%).

La siguiente fase comportaba la validación de estos nuevos electrodos porosos mediante los correspondientes ensayos electroquímicos. A tal efecto, el grupo de trabajo de la UPV recibió electrodos sinterizados con diferentes porcentajes de coque, con el objetivo de estudiar la influencia de la cantidad de porógeno en el proceso de electrooxidación.

Los resultados obtenidos en esta última fase se recogen en una de las publicaciones incluidas como difusión adicional de resultados, *"Improvement of the Electrochemical Behavior of (Sb,Sn,Cu)O Ceramic Electrodes as Electrochemical Advanced Oxidation Anodes"* (ChemElectroChem 2019, 6, 2430-2437)..



# 7

## Conclusiones





Tras la discusión de resultados, las conclusiones que se han extraído en este trabajo de investigación son las que se detallan a continuación.

En líneas generales:

- Se han sintetizado electrodos cerámicos alternativos a los electrodos (metálicos, metálicos con recubrimiento cerámico o cerámicos) utilizados habitualmente en los procesos de electrooxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes presente en las aguas residuales industriales. Para ello se han utilizado materias primas más abundantes y de menor coste que las empleadas hasta el momento. Del mismo modo, se han sustituido las complejas y costosas técnicas de procesados que implica la síntesis de los habituales electrodos cerámicos, por las técnicas propias del método tradicional cerámico, lo cual contribuye no solo a la reducción del coste general del proceso sino a facilitar su escalabilidad al nivel industrial.

Respecto a la primera línea de investigación:

- Se han sintetizado electrodos cerámicos alternativos de óxido de zinc dopado con óxido de aluminio, (Al,Zn)O. Siendo el óxido de zinc el material principal que componía la estructura, se obtuvieron electrodos con muy baja porosidad (densificación del 94%). Del estudio del tipo de alúmina utilizada como dopante, así como de los parámetros del tratamiento térmico, se obtuvieron electrodos cuya resistividad eléctrica ofrecía valores en torno a  $0,003 \Omega \cdot \text{cm}$  compuestos por un 99,0% de ZnO y un 1,0% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coloidal (porcentajes molares), sinterizados a una temperatura máxima de  $1300^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  y un tiempo de permanencia igual a 1 h. Desafortunadamente, la evaluación electroquímica hizo que se desestimara esta línea de trabajo en la presente tesis doctoral puesto que los primeros ensayos pusieron de manifiesto una rápida degradación de los electrodos en los baños alcalinos utilizados en el proceso de electrooxidación. Este problema no descarta la posible implementación de este material en otras aplicaciones industriales dada su reducida resistividad.

Respecto a la segunda línea de investigación

- Se han sintetizado electrodos cerámicos de geometría prismática de óxido de estaño dopado con óxido de antimonio, (Sb,Sn)O. A pesar de que los electrodos presentaban una resistividad eléctrica lo suficientemente baja, en torno a  $0,04 \Omega \cdot \text{cm}$ , para su aplicación como

ánodos en procesos de electrooxidación, como consecuencia de la falta de densificación que caracteriza al óxido de estaño, los electrodos carecían de suficiente resistencia mecánica, lo cual dificultaba su manejo y colocación en los reactores electroquímicos. No obstante, los electrodos de (Sb,Sn)O han sido validados electroquímicamente tras haber conseguido degradar compuestos orgánicos como el antibiótico sintético *Norfloxacino (NOR)* o el conocido colorante reactivo *Reactive Black 5*.

- Se ha conseguido mejorar la resistencia mecánica de los electrodos (Sb,Sn)O, mediante la adición de un "sintering aid" a la composición, obteniéndose electrodos cerámicos de (Sb,Cu,Sn)O, en proporciones molares 1,0, 1,2 y 97,8 %, respectivamente, alcanzando una densificación del 95,0%, y obteniendo valores de resistividad eléctrica inferiores a  $1 \Omega \cdot \text{cm}$ . Pero la evaluación electroquímica ha puesto de manifiesto que el cobre presente en el ánodo se disuelve en la solución durante la degradación del *NOR*, dando lugar a un electrodo de composición similar a los anteriores, (Sb,Sn)O, pero con menor superficie activa, lo cual resulta desfavorable para la electrooxidación.
- Se ha logrado modificar la microestructura de los electrodos de (Sb,Cu,Sn)O mediante la incorporación de un generador de poros en la composición. Entre los materiales ensayados para esta función, el coque de petróleo es el que presenta un comportamiento más similar al de los óxidos durante el procesado y por tanto no genera defectos. La adición de un 20% (en peso) de coque de petróleo en la composición, ha dado lugar a electrodos cerámicos porosos con una distribución del tamaño de poro sigmoideal y centrada en un tamaño en torno a las 3 micras. De esta forma se ha conseguido aumentar la superficie electroquímicamente activa.



8

Trabajo futuro



Los trabajos incluidos en esta memoria han permitido desarrollar unos electrodos cerámicos con buenas aptitudes para la electrooxidación de contaminantes. Sin embargo, dada la gran diversidad química de los contaminantes emergentes y refractarios permite suponer que los electrodos desarrollados no podrán actuar eficazmente sobre todos ellos, especialmente si el objetivo es la mineralización completa y, por tanto, es conveniente mejorar sus prestaciones.

Una primera vía para aumentar las prestaciones sería depositar catalizadores sobre los electrodos que permitiesen, o ampliar la naturaleza química de las moléculas que pueden descomponer, o bien aumentar la velocidad de descomposición de las moléculas. Sin embargo, la mayoría de los catalizadores descritos para electrooxidación son metales nobles, o sustancias difíciles de sintetizar, con lo cual la ventaja económica de los electrodos desarrollados se reduciría. Una segunda vía sería combinar la electrooxidación con otro proceso de degradación sobre el mismo electrodo, de modo que se consiguiese aumentar la actividad o ampliar el conjunto de moléculas susceptibles de degradación. En esta vía se pretende investigar la fotocatalisis con radiación visible. Se han descrito sustancias del tipo óxidos mixtos, como algunas ferritas o compuestos de bismuto, que presentan propiedades fotocatalíticas bajo luz visible. Por tanto, si sobre la superficie de los electrodos cerámicos desarrollados se depositan este tipo de fotocatalizadores, se podrían obtener unos elementos cerámicos capaces de abordar procesos combinados de electrooxidación y fotocatalisis, lo cual puede favorecer la degradación de contaminantes. Además, en el caso de alguna ferrita, también se ha descrito una actividad electrocatalítica, por lo cual podría suponer una mejora adicional del proceso.

Para sintetizar los posibles fotocatalizadores, y dado que conviene obtenerlos en forma de partículas de tamaño reducido para poder dispersarlas por la superficie del electrodo, cuando existan precursores solubles en agua (caso de las ferritas), se sintetizarán mediante el método de combustión de disoluciones. Es un método que requiere temperaturas moderadas para iniciar la reacción (500 - 700 °C), requiere tiempos muy cortos (del orden de minutos), y que genera directamente un material muy esponjoso y fácilmente disgregable. Si los precursores no son solubles en agua (caso de los compuestos de bismuto), se acudirá a la síntesis mediante reacciones sólido-sólido, seguida de una etapa de molienda para reducir el tamaño de partícula al intervalo deseado.

Una vez sintetizados los fotocatalizadores se depositarán sobre la superficie de los electrodos y se fijarán sobre la misma con un tratamiento térmico adecuado. En una primera etapa, la deposición se hará por dip-coating, es decir, el

electrodo se sumergirá en una suspensión estable del fotocatalizador y se extraerá de la misma a velocidad controlada. En el caso de los fotocatalizadores que se demuestren especialmente activos, se podría considerar realizar la aplicación mediante impresión digital de tinta cerámica. Este método no sólo permite un mejor control de la cantidad de catalizador depositado, sino que podría depositar varios catalizadores sobre la superficie, siguiendo un patrón previamente diseñado, empleando varias suspensiones diferentes de catalizador como tintas. De este modo se podrían conseguir, al menos teóricamente, unos electrodos capaces de degradar un amplio abanico de contaminantes combinando electrooxidación con fotocátalisis con luz visible.

En cuanto al sistema  $(Al,Zn)O$ , aunque no se puede utilizar para elaborar electrodos para electrooxidación por su baja resistencia química, se han obtenido unos materiales con una resistividad lo bastante baja como para pensar en aplicaciones en otros campos. Concretamente, se está pensando en baldosas cerámicas conductoras para elaborar un sistema de calefacción por suelo radiante, que trabaje con voltajes muy bajos para que no tenga problemas de seguridad.



# 9

## Difusión de Resultados





Además del compendio de publicaciones científicas presentadas para optar al grado de doctor, se incluyen a continuación una relación de publicaciones científicas elaboradas a partir de los resultados obtenidos de manera cooperativa entre los dos grupos de trabajo implicados en el desarrollo de este trabajo de investigación. Así mismo, se enumeran las participaciones en congresos y jornadas tanto de carácter nacional como internacional.

## 9.1 Publicaciones científicas

**Título:** Evaluation of new ceramic electrodes based on Sb-doped SnO<sub>2</sub> for the removal of emerging compounds present in wastewater.

**Autores:** Julia Mora-Gómez, Montserrat García-Gabaldón, Emma Ortega, María-José Sánchez-Rivera, Sergio Mestre, Valentín Pérez-Herranz

**Revista:** Ceramics International 44 (2018) 2216-2222

**DOI:** 10.1016/j.ceramint.2017.10.178

**Factor de impacto:** 3.688 (2018)

**Título:** Electrochemical degradation of norfloxacin using BDD and new Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic anodes in an electrochemical reactor in the presence and absence of a cation-exchange membrane.

**Autores:** J. Mora-Gómez, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, M. García-Gabaldón

**Revista:** Separation and Purification Technology 208 (2019) 68-75

**DOI:** 10.1016/j.seppur.2018.05.017

**Factor de impacto:** 6.195 (2019)

**Título:** Improvement of the Electrochemical Behavior of (Sb,Sn,Cu)O Ceramic Electrodes as Electrochemical Advanced Oxidation Anodes

**Autores:** Juan J. Giner-Sanz, María J. Sánchez-Rivera, Montserrat García-Gabaldón, Emma M. Ortega, Sergio Mestre, Valentín Pérez-Herranz

**Revista:** ChemElectroChem 2019, 6, 2430-2437

**DOI:** 10.1002/celec.201801766

**Factor de impacto:** 4.085 (2019)

**Título:** Influence of the reactor configuration and the supporting electrolyte concentration on the electrochemical oxidation of Atenolol using BDD and SnO<sub>2</sub> ceramic electrodes.

**Autores:** J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, J. Carrillo-Abad, M.T. Montañés, S. Mestre, V. Pérez-Herranz

**Revista:** Separation and Purification Technology 241 (2020) 116684

**DOI:** 10.1016/j.seppur.2020.116684

**Factor de impacto:** 7.278 (2020)

**Título:** Electrochemical Degradation of Reactive Black 5 using two-different reactor configuration.

**Autores:** Tamara Droguett, Julia Mora-Gómez, Montserrat García-Gabaldón, Emma Ortega, Sergio Mestre, Gerardo Cifuentes, Valentín Pérez-Herranz

**Revista:** Scientific Reports. Nature Research | (2020) 10:4482

**DOI:** 10.1038/s41598-020-61501-5

**Factor de impacto:** 4.13 (2020)

**Título:** Comparison between an electrochemical reactor with and without membrane for the nor oxidation using novel ceramic electrodes.

**Autores:** J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, S. Mestre, V. Pérez-Herranz

**Revista:** Journal of Environmental Management 268 (2020) 110710

**DOI:** 10.1016/j.jenvman.2020.110710

**Factor de impacto:** 6.889 (2020)

**Título:** Effect of the CuO addition on a Sb-doped SnO<sub>2</sub> ceramic electrode applied to the removal of Norfloxacin in chloride media by electrooxidation.

**Autores:** J. Carrillo-Abad, J. Mora-Gómez, M. García-Gabaldón, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz

**Revista:** Chemosphere 249 (2020) 126178

**DOI:** 10.1016/j.chemosphere.2020.126178

**Factor de impacto:** 7.043 (2020)

## 9.2 Participación en congresos y jornadas

**Título:** Advanced oxidation of dyes with ceramic-based electrodes.

**Autores:** M.J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

**Tipo de contribución:** Póster

**Tipo de evento:** Congreso

**Nombre del evento:** ECerS2017. 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society

**Lugar y fecha de celebración:** Budapest, Hungría. Julio 2017.

**Título:** Ceramic electrodes for advanced oxidation of emergent contaminants.

**Autores:** Dr. Sergio Mestre, Dña. María José Sánchez-Rivera, Dra. Ana Gozalbo, Dr. Valentín Pérez-Herranz

**Tipo de contribución:** Presentación Oral

**Tipo de evento:** Congreso

**Nombre del evento:** EUROMAT 2017. European congress and exhibition on advanced materials and processes.

**Lugar y fecha de celebración:** Tesalónica, Grecia. Septiembre 2017.

**Título:** Estudio de la porosidad generada en electrodos cerámicos basados en óxido de estaño dopado con óxidos de antimonio y cobre.

**Autores:** María José Sánchez Rivera, Sergio Mestre Beltrán

**Tipo de contribución:** Presentación Oral

**Tipo de evento:** Jornadas

**Nombre del evento:** I Jornada de Jóvenes Investigadores de Cerámica y Vidrio en el ICMA. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.

**Lugar y fecha de celebración:** Zaragoza, España. Marzo 2018.

**Título:** (Sb)SnO<sub>2</sub>/Ni(OH)<sub>2</sub> ceramic electrode for electrooxidation of emergent contaminants.

**Autores:** M.J. Sánchez-Rivera, A. Gozalbo, V. Pérez-Herranz, S. Mestre

**Tipo de contribución:** Presentación Oral

**Tipo de evento:** Congreso

**Nombre del evento:** ICC7 2018. 7th International Congress on Ceramics and 62 Congresso Brasileiro de Cerâmica.

**Lugar y fecha de celebración:** Foz do Iguaçu, Brasil. Junio 2018.

**Título:** Desarrollo de membranas cerámicas de bajo coste para diferentes aplicaciones

**Autores:** E. Sánchez, S. Mestre

**Tipo de contribución:** Póster

**Tipo de evento:** Jornadas

**Nombre del evento:** XXXV Jornadas Nacionales de Ingeniería Química

**Lugar y fecha de celebración:** Salamanca, España. Julio 2018.



10

Anexos



Dado que se presenta un trabajo de tesis doctoral por compendio de artículos, se adjuntan a continuación, las autorizaciones de los diferentes coautores de las publicaciones científicas para la utilización de estas por parte del doctorando en el presente documento.

Asimismo, se comprometen a no utilizar dichas publicaciones como partes de ningún otro trabajo de tesis doctoral.







SERGIO MESTRE BELTRÁN como coautor/ coautora doy mi **autorización** a MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ RIVERA para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode. *BSECV, Volume 60, Issue 1, January-February 2021, Pages 53-61*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2020.01.003
- Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes. *BSECV, 2022, Article in Press*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2022.04.003
- Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide. *BSECV, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.10.006
- CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes. *Int J Appl Ceram Technol. 2019; 16:1274-1285*. DOI: 1111/ijac.13149
- Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes. *J Porous Mater 27, 1801-1808 (2020)*. DOI: 10.1007/s10934-020-00959-0.

Asimismo, renuncio a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral. Y para que conste firmo el presente documento,

MESTRE  
BELTRAN  
SERGIO -  
25390684H

Firmado digitalmente por MESTRE BELTRAN SERGIO - 25390684H  
Fecha: 2022.09.08 14:27:49 +02'00'

Castellón, 08 de Septiembre de 2022

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02/10/2020):

"(...)

4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.





MARÍA JOSÉ ORTSTARÍ como coautor/ coautora doy mi autorización a MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ RIVERA para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode. *BSECV. Volume 60, Issue 1, January-February 2021, Pages 53-61*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2020.01.003
- Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes. *BSECV, 2022, Article in Press*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2022.04.003

Asimismo, renuncio a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

Firmado  
 ORTS TARI  
 MARIA JOSE  
 - 21984098P Fecha: 2022.09.08  
 11:18:59 +02'00'

Castellón, 08 de Septiembre de 2022

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 / 10/2020):

"(...)  
 4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.





VALENTÍN PÉREZ HERRANZ como coautor/ coautora doy mi autorización a MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ RIVERA para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- Effect of type and amount of alumina as dopant over the densification and the electrical properties of zinc oxide ceramic electrode. *BSECV, Volume 60, Issue 1, January-February 2021, Pages 53-61*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2020.01.003
- Study of lithium carbonate as sintering aid for tin oxide densification through experimental designs: main variables and microstructure changes. *BSECV, 2022, Article in Press*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2022.04.003
- Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide. *BSECV, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175*. DOI: 10.1016/j.bsecv.2017.10.006
- CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes. *Int J Appl Ceram Technol. 2019;16:1274-1285*. DOI: 1111/ijac.13149
- Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes. *J Porous Mater 27, 1801-1808 (2020)*. DOI: 10.1007/s10934-020-00959-0.

Asimismo, renuncio a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral. Y para que conste firmo el presente documento,

VALENTIN |PEREZ| HERRANZ  
 Firmado digitalmente por VALENTIN|PEREZ| HERRANZ  
 Fecha: 2022.09.08 11:26:31 +02'00'

Valencia, 08 de Septiembre de 2022

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 / 10/2020):

"(...)

4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.





ANA GOZALBO NEBOT como coautor/ coautora doy mi **autorización** a MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ RIVERA para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- **Experimental design applied to improving the effect of bismuth oxide as a sintering aid for tin oxide.** *BSECV, Volume 57, Issue 3, 2018, Pages 119-123, ISSN 0366-3175.* DOI: 10.1016/j.bsevcv.2017.10.006
- **Effect of pore generator on microstructure and resistivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO doped SnO<sub>2</sub> electrodes.** *J Porous Mater 27, 1801-1808 (2020).* DOI: 10.1007/s10934-020-00959-0.

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

Y para que conste firmo el presente documento,

ANA|  
GOSALBO|  
NEBOT

Firmado digitalmente  
por ANA|GOSALBO|  
NEBOT  
Fecha: 2022.07.14  
11:02:32 +02'00'

Castellón, 14 de Julio de 2022

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 /10/2020):

"(...)  
4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.







JUAN JOSÉ GINER SANZ como coautor/ coautora doy mi **autorización** a MARÍA JOSÉ SÁNCHEZ RIVERA para la presentación de las siguientes publicaciones como parte de su tesis doctoral.

Relación de publicaciones:

- **CuO improved (Sn,Sb)O<sub>2</sub> ceramic anodes for electrochemical advanced oxidation processes.** *Int J Appl Ceram Technol.* 2019; 16:1274-1285. DOI: 1111/ijac.13149

Asimismo, **renuncio** a poder utilizar estas publicaciones como parte de otra tesis doctoral.

JUAN JOSE  
GINER|  
SANZ

Firmado digitalmente por  
JUAN JOSE|GINER|  
SANZ  
Fecha: 2022.07.14  
11:41:00 +02'00'

Valencia, 14 de Julio de 2022

Todo ello, atendiendo al artículo 28 del Reglamento de los estudios de doctorado de la Universitat Jaume I de Castelló, regulados por el RD 99/2011, en la Universitat Jaume I (Aprobado en la sesión nº 8/2020 del Consejo de Gobierno de 02 /10/2020):

"(...)  
4. En el caso de publicaciones conjuntas, todas las personas coautoras deberán manifestar explícitamente su autorización para que la doctoranda o doctorando presente el trabajo como parte de su tesis y la renuncia expresa a presentar este mismo trabajo como parte de otra tesis doctoral. Esta autorización se adjuntará como documentación en el momento del inicio de evaluación de la tesis.





11

Bibliografía



1. Hofste RW, Kuzma S, Walker S, Sutanudjaja EH, Bierkens MFP, Kuijper MJM, et al. Technical Note Aqueduct 3 . 0 : Updated Decision-Relevant Global Water Risk Indicators. *World Resour Inst.* 2019;(July):1-53.
2. Nations U. The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World. Vol. 4, Future of Food - Journal on Food, Agriculture and Society. 2016. 64-65 p.
3. Schwarzenbach RP, Egli T, Hofstetter TB, Von Gunten U, Wehrli B. Global water pollution and human health. *Annu Rev Environ Resour.* 2010;35:109-36.
4. Otto B. Water Risk Atlas. 2020.  
<https://www.wri.org/applications/aqueduct/water-risk-atlas>
5. www.aedry.com. Cifras reutilización agua en España\_2017. 2017;  
<https://aedry.com/cifras-reutilizacion-agua-espana>
6. UNESCO. Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017. Cifras y datos: Las aguas residuales. 2017;12.
7. European Union. Directiva 91/271/CEE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Manual de interpretación y elaboración de informes. 1991;133.  
[https://www.miteco.gob.es/es/agua/publicaciones/03\\_Manual\\_Directiva\\_91\\_271\\_CEE\\_tcm30-214069.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/agua/publicaciones/03_Manual_Directiva_91_271_CEE_tcm30-214069.pdf)
8. BOE Jefatura del Estado. Ley 16/2002, de 1 de julio, de Prevención y Control Integrados de la Contaminación. BOE 2 julio. 2002;1-24.
9. RD. Royal Legislative Decree 60/2011 of January 22nd, on environmental quality standards in the field of water policy. *Off Bull Spain.* 2011;6854-70.  
<http://www.boe.es/boe/dias/2011/01/22/pdfs/BOE-A-2011-1139.pdf>
10. Jorge LR. 2020. Available from: <https://www.iagua.es/>
11. M.F. G. Water and Wastewater Engineering. New York: New York J. Wiley; 1966.
12. Rodríguez Fernández-Alba A, Letón García P, Rosal García R, Dorado Valiño M, Villar Fernández S, Sanz García JM. Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *Citme.* 2006;6,8. 13, 30, 34.
13. Riquelme MLP del. Alternativas para el tratamiento de efluentes industriales. 2016;5:54.
14. Garcia-Segura S, Ocon JD, Chong MN. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents – A review . Vol. 113, *Process Safety and Environmental Protection.* Institution of Chemical Engineers; 2018. p. 48-67.  
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>
15. Martínez-Huitle CA, Panizza M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. Vol. 11, *Current Opinion in Electrochemistry.* Elsevier B.V.; 2018. p. 62-71.

16. Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21(14):8336-67.
17. Fryda M, Matthée T, Mulcahy S, Höfer M, Schäfer L, Tröster I. Applications of DIACHEM® electrodes in electrolytic water treatment. *Electrochem Soc Interface.* 2003;12(1):40-4.
18. Cañizares P, Martínez F, Díaz M, García-Gómez J, Rodrigo MA. Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes. *J Electrochem Soc.* 2002;149(8):D118.  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1490359>
19. Martínez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. *Chem Soc Rev.* 2006;35(12):1324-40.
20. Chaplin BP. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ Sci Process Impacts.* 2014;16(6):1182-203.
21. Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim Acta.* 1994 Aug 1;39(11-12):1857-62.
22. Alves PDP, Spagnol M, Tremiliosi-Filho G, De Andrade AR. Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. *J Braz Chem Soc.* 2004;15(5):626-34.
23. O. Simond. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. 1997.
24. Michaud PA, Panizza M, Ouattara L, Diaco T, Foti G, Comninellis C. Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J Appl Electrochem.* 2003;33(2):151-4.
25. Ammar S, Abdelhedi R, Flox C, Arias C, Brillas E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. *Environ Chem Lett.* 2006 Nov;4(4):229-33.
26. Anglada Á, Urriaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol.* 2009;84(12):1747-55.
27. Barrios JA, Becerril E, De León C, Barrera-Díaz C, Jiménez B. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. *Fuel.* 2015;149:26-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.055>
28. Radjenovic J, Sedlak DL. Challenges and Opportunities for Electrochemical Processes as Next-Generation Technologies for the Treatment of Contaminated Water. *Environ Sci Technol.* 2015;49(19):11292-302.

29. Ganiyu SO, Oturan N, Trelu C, Raffy S, Cretin M, Causserand C, et al. Abatement of analgesic antipyretic 4-aminophenazone using conductive boron-doped diamond and sub-stoichiometric titanium oxide anodes: Kinetics, mineralization and toxicity assessment. *ChemElectroChem*. 2019;6(6):1808-17.
30. Panizza M, Cerisola G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev*. 2009;109(12):6541-69.
31. Rabaaoui N, Saad MEK, Moussaoui Y, Allagui MS, Bedoui A, Elaloui E. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: Variable effects and mechanisms of degradation. *J Hazard Mater*. 2013;250-251:447-53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.027>
32. Linares I., Martínez V. BC. Oxidation of Persistent Organic Matter in Industrial Wastewater By. *Av en Ciencias e Ing*. 2011;2(1):21-36.
33. Bejan D, Malcolm JD, Morrison L, Bunce NJ. Mechanistic investigation of the conductive ceramic Ebonex<sup>®</sup> as an anode material. *Electrochim Acta*. 2009;54(23):5548-56.
34. Bejan D, Guinea E, Bunce NJ. On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex<sup>®</sup> anodes. *Electrochim Acta*. 2012;69:275-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.097>
35. Walsh FC, Wills RGA. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex<sup>®</sup> electrodes. *Electrochim Acta*. 2010;55(22):6342-51.
36. El-Sherif S, Bejan D, Bunce N. Electrochemical oxidation of sulfide ion in synthetic sour brines using periodic polarity reversal at Ebonex<sup>®</sup> electrodes. *Can J Chem*. 2010;88(9):928-36.
37. Kasian OI, Luk'Yanenko T V., Amadelli R, Velichenko AB. Electrochemical properties of Ebonex<sup>®</sup>/Pt anodes. *Russ J Electrochem*. 2013;49(6):557-62.
38. Luk'yanenko T, Shmychkova O, Knysh V, Velichenko A. Design and properties of dimensionally stable anodes on Ebonex<sup>®</sup> substrate. *Vopr Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019;2019(6):121-7.
39. Stoyanova A, Borisov G, Lefterova E, Slavcheva E. Oxygen evolution on Ebonex-supported Pt-based binary compounds in PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37(21):16515-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.032>
40. Slavcheva E, Borisov G, Lefterova E, Petkucheva E. Ebonex supported iridium as anode catalyst for PEM water electrolysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2015;40:11356-61.
41. Wang J, Cao X, Wang X, Yang S, Wang R. Electrochemical oxidation and determination of glucose in alkaline media based on Au (111)-like nanoparticle array on indium tin oxide electrode. *Electrochim Acta* [Internet]. 2014;138:174-86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.116>

42. Yu Y, Wang T, Fu Y, Su W, Hu J. Platinum nanoparticles ion-implanted-modified indium tin oxide electrode for electrocatalytic oxidation of formaldehyde. *Int J Hydrogen Energy*. 2014;39(31):17617-21. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.149>
43. Yu Y, Su W, Yuan M, Fu Y, Hu J. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. *J Power Sources*. 2015;286:130-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.156>
44. Miranda MP, Del Rio R, Del Valle MA, Faundez M, Armijo F. Use of fluorine-doped tin oxide electrodes for lipoic acid determination in dietary supplements. *J Electroanal Chem*. 2012;668:1-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.12.022>
45. Yoo SJ, Yun SU, Sung YE, Ahn KS. Tungsten oxide bilayer electrodes for photoelectrochemical cells. *J Power Sources*. 2010;195(16):5422-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.03.033>
46. Molero L, Faundez M, Valle MA Del, Del Río R, Armijo F. Electrochemistry of methimazole on fluorine-doped tin oxide electrodes and its square-wave voltammetric determination in pharmaceutical formulations. *Electrochim Acta*. 2013;88:871-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.142>
47. Quintana C, Atienzar P, Budroni G, Mora L, Hernández L, García H, et al. Development and characterization of fluorine tin oxide electrodes modified with high area porous thin films containing gold nanoparticles. *Thin Solid Films*. 2010;519(1):487-93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.126>
48. BATZILL M, DIEBOLD U. The surface and materials science of tin oxide. *Prog Surf Sci*. 2005;79(2-4):47-154. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007968160500050X>
49. Jana S, Mondal G, Mitra BC, Bera P, Mondal A. Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>, Pt-SnO<sub>2</sub> thin films for methanol oxidation. *Chem Phys*. 2014;439:44-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.05.003>
50. Chen X, Yao P, Wang D, Wu X. Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation. *Chem Eng J*. 2009;147(2-3):412-5.
51. Guo M, Xie X, Jia J, Liang Z, Fan C, Han P. Experimental study and theoretical calculation on the conductivity and stability of praseodymium doped tin oxide electrode. *Electrochim Acta*. 2015;151:177-85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.030>
52. Dong W, Xie X, Jia J, Du H, Zhong L, Liang Z, et al. Theoretical calculation and experimental study on the conductivity and stability of Bi-doped SnO<sub>2</sub> electrode. *Electrochim Acta*. 2014;132:307-14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.160>
53. Fang G, Li D, Yao B-L. Fabrication and characterization of transparent conductive ZnO:Al thin films prepared by direct current magnetron sputtering with highly conductive ZnO(ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ceramic target. *J Cryst Growth [Internet]*. 2003;247(3-



- 4);393-400.
54. Huang H, Zhang L, Zhang WK, Gan YP, Shao H. Preparation and electrochemical properties of ZnO/conductive-ceramic nanocomposite as anode material for Ni/Zn rechargeable battery. *J Power Sources*. 2008;184(2):663-7.
  55. Zhang L, Huang H, Zhang WK, Gan YP, Wang CT. Effects of conductive ceramic on the electrochemical performance of ZnO for Ni/Zn rechargeable battery. *Electrochim Acta*. 2008;53(16):5386-90.
  56. Uppachai P, Harnchana V, Pimanpang S, Amornkitbamrung V, Brown AP, Brydson RMD. A substoichiometric tungsten oxide catalyst provides a sustainable and efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*. 2014;145:27-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.096>
  57. Bock C, MacDougall B. The electrochemical oxidation of organics using tungsten oxide based electrodes. *Electrochim Acta*. 2002;47(20):3361-73.
  58. Maiyalagan T, Viswanathan B. Catalytic activity of platinum/tungsten oxide nanorod electrodes towards electro-oxidation of methanol. *J Power Sources*. 2008;175(2):789-93.
  59. Cajas-Daza PC, Muñoz-Meneses RA, Rodríguez-Páez JE. Semiconductor magnéticamente diluido de SnO<sub>2</sub>- Fe obtenido por precipitación controlada. *DYNA*. 2017;84(201):253-8.
  60. Bastami H, Taheri-Nassaj E. Synthesis of nanosized (Co, Nb, Sm)-doped SnO<sub>2</sub> powders using co-precipitation method. *J Alloys Compd*. 2010;495(1):121-5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.099>
  61. Cao F, Tan J, Zhang S, Wang H, Yao C, Li Y. Preparation and Recent Developments of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb Electrodes. *J Chem*. 2021;2021:1-13.
  62. Montero J, Herrero J, Guillén C. Preparation of reactively sputtered Sb-doped SnO<sub>2</sub> thin films: Structural, electrical and optical properties. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2010;94(3):612-6.
  63. Jamkhande PG, Ghule NW, Bamer AH, Kalaskar MG. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J Drug Deliv Sci Techno*. 2019;53:101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
  64. Seo M, Akutsu Y, Kagemoto H. Preparation and properties of Sb-doped SnO<sub>2</sub>/metal substrates by sol-gel and dip coating. *Ceram Int*. 2007;33(4):625-9.
  65. Khan ZR, Khan MS, Zulfequar M, Shahid Khan M. Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Sol-Gel Method. *Mater Sci Appl*. 2011;02(05):340-5.
  66. Park SJ, Hirota K, Yamamura H. Densitication of nonadditive SnO<sub>2</sub> by hot isostatic pressing. *Ceram Int*. 1984 Jul 1;10(3):116.

67. Kessel HU, Hennicke J, Schmidt J, Weißgärber T, Kieback BF, Herrmann M, et al. " FAST " field assisted sintering technology- a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials. *Vacuum*. 2008. 1-37 p.
68. Muccillo ENS, Muccillo R. Electric field-assisted sintering of tin dioxide with manganese dioxide addition. *J Eur Ceram Soc*. 2014;34(15):3699-706. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.035>
69. González MA. Síntesis de películas delgadas y nanohilos de ZnO para la fabricación de un fotodiodo. 2015;14-40.
70. Liu JS, Shan CX, Shen H, Li BH, Zhang ZZ. ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6 . 8hours. 2013;011106(2012).
71. Qi K, Cheng B, Yu J, Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *J Alloys Compd*. 2017;727:792-820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
72. Guo XL, Choi JH, Tabata H, Kawai T. Fabrication and optoelectronic properties of a transparent ZnO homostructural light-emitting diode. *Japanese J Appl Physics, Part 2 Lett*. 2001;40(3 A).
73. Sekine N, Chou CH, Kwan WL, Yang Y. ZnO nano-ridge structure and its application in inverted polymer solar cell. *Org Electron*. 2009;10(8):1473-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2009.08.011>
74. Nirmal Peiris TA, Sagu JS, Hazim Yusof Y, Upul Wijayantha KG. Microwave-assisted low temperature fabrication of ZnO thin film electrodes for solar energy harvesting. *Thin Solid Films*. 2015;590:293-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.08.008>
75. Dhahri R, Hjiri M, Mir L El, Bonavita A, Iannazzo D, Leonardi SG, et al. CO sensing properties under UV radiation of Ga-doped ZnO nanopowders. *Appl Surf Sci*. 2015;355:1321-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.198>
76. Khosravi-Gandomani S, Yousefi R, Jamali-Sheini F, Huang NM. Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures. *Ceram Int*. 2014;40(6):7957-63.
77. Lin SS, Lu JG, Ye ZZ, He HP, Gu XQ, Chen LX, et al. p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes. *Solid State Commun*. 2008;148(1-2):25-8.
78. Mandalapu LJ, Xiu FX, Yang Z, Zhao DT, Liu JL. p-type behavior from Sb-doped ZnO heterojunction photodiodes. 2006;
79. Barnes TM, Olson K, Wolden CA. On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Appl Phys Lett*. 2005 Mar 14;86(11):1-3.
80. Wu MW, Liu DS, Su YH. The densification, microstructure, and electrical properties of aluminum-doped zinc oxide sputtering target for transparent

- conductive oxide film. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32(12):3265-75.
81. Güntürkün K, Toplan HÖ. Densification and grain growth of SrO-doped ZnO. *Ceram - Silikaty.* 2006;50(4):225-31.
82. Hafdallah A, Ynineb F, Aida MS, Attaf N. In doped ZnO thin films. *J Alloys Compd.* 2011;509(26):7267-70.
83. Tsay CY, Wu CW, Lei CM, Chen FS, Lin CK. Microstructural and optical properties of Ga-doped ZnO semiconductor thin films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films.* 2010;519(5):1516-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.08.170>
84. Al-Ghamdi AA, Al-Hartomy OA, El Okr M, Nawar AM, El-Gazzar S, El-Tantawy F, et al. Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc.* 2014;131:512-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.020>
85. Neves N, Barros R, Antunes E, Calado J, Fortunato E, Martins R, et al. Aluminum doped zinc oxide sputtering targets obtained from nanostructured powders: Processing and application. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32(16):4381-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.007>
86. Özgür Ü, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Do??an S, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J Appl Phys.* 2005;98(4):1-103.
87. Jarzebski Z.M. MJP. REVIEWS AND NEWS,, Physical Properties of SnO Materials. *J Electrochem Soc Rev.* 1976;(13):199-205.
88. Ararat CE, Rodríguez JE, Vargas LA, Ramirez AE, Urresta JD. SnO<sub>2</sub> COMO catalizador y soporte de Ni y Sn en la alcoholisis del aceite de palma. *DYNA.* 2011;78(165):176-82.
89. Chacón M, Abrego I, Watson A, Ching E. Preparacion de peliculas de oxidos de estaño como sensores de gases. *Rev CIATEC.* 2009;1(1):59-65.
90. Robusto C, Un P, Boost C. Universidad tecnológica de la mixteca. 2013;
91. Molera J, Pradell T, Salvadó N, Vendrell-Saz M. Evidence of Tin Oxide Recrystallization in Opacified Lead Glazes. *J Am Ceram Soc.* 2004 Dec 21;82(10):2871-5.
92. Monrós G. et al. El color de la cerámica : nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica. *Publicacions de la Universitat Jaume I.* 2003.
93. Popescu AM, Mihaie S, Zuca S. Microstructure and Electrochemical Behaviour of some SnO<sub>2</sub>-based Inert Electrodes in Aluminium Electrolysis. *Zeitschrift fur Naturforsch - Sect A J Phys Sci.* 2002;57(1-2):71-5.
94. Yanagiya S, Nong N V., Xu J, Sonne M, Pryds N. Thermoelectric properties of SnO<sub>2</sub>ceramics doped with Sb and Zn. *J Electron Mater.* 2011;40(5):674-7.

95. Rubio-marcos F. Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub>. 2009;
96. Leite ER, Cerri JA, Longo E, Varela JA. Sintering of undoped SnO<sub>2</sub>. *Cerâmica*. 2003;49(310):87-91.
97. Foschini CR, Perazolli L, Varela JA. Sintering of tin oxide using zinc oxide as a densification aid. *J Mater Sci*. 2004 Sep;39(18):5825-30.
98. Mihaiu S, Scarlat O, Aldica G, Zaharescu M. SnO<sub>2</sub> electroceramics with various additives. 2001;21:1801-4.
99. Yuan DW, Wang SF, Huebner W, Simkovich G. The effect of Li-salt additions on the densification of tin oxide. *J Mater Res*. 1993;8(7):1675-9.
100. Wang J, Han J, Jung IH, Bairos D, Chartrand P. Thermodynamic optimizations on the binary Li-Sn system and ternary Mg-Sn-Li system. *Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem*. 2014;47:100-13.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2014.07.001>
101. S.A.Pianaro, P.R.Bueno, P.Olivi, E.Longo, J.A.Varela. Effect of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure and electrical properties of the SnO<sub>2</sub> · CoO · Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varistor system. *J Mater Sci Lett*. 1997;16:634-8.
102. Muraoka M, Suzuki M, Sawada Y. Sintering of tin-doped indium oxide ( Indium-Tin-Oxide , ITO ) with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive. 1998;3:5621-4.
103. Lalande Ñ, Ollitrault-fichet R, Boch P. Sintering behaviour of CuO-doped SnO<sub>2</sub>. *J Eur Ceram Soc*. 2000;20.
104. Nisiro D, Fabbri G, Celotti GC, Bellosi A. Influence of the additives and processing conditions on the characteristics of dense SnO<sub>2</sub>-based ceramics. 2003;8(li):2727-42.
105. Zuca S, Terzi M, Zaharescu M, Matiasovsky K. Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics - Part II Effect of various oxide additives on the sintering capacity and electrical conductivity of SnO<sub>2</sub>. *J Mater Sci*. 1991;26(6):1673-6.
106. Zaharescu M, Zuca S, Academy R, Matiasovsky K. Contribution to the study of SnO<sub>2</sub>-based ceramics High-temperature interactions of tin ( IV ) oxide with antimony ( III ) oxide and copper (II) oxide. 1991;26.
107. Barba A, Beltrán V, Feliu C, García J, Ginés F, Sánchez E, et al. *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*. 2nd ed. Instituto de Tecnología Cerámica, editor. Castellón; 2002.
108. German RM. *Sintering theory and practice*. John Wiley & Sons, Inc; 1996. 550 p.
109. Jung B, Lee SJ, Lee S, Lee N, Nam W, Yun Y. Physico-chemical characterization of slag waste from coal gasification syngas plants: Effect of the gasification temperature on slag waste as construction material. *Mater Test*. 2017;59(9):783-9.

110. Venturelli C. Heating Microscopy and its Applications. *Micros Today*. 2011;19(1):20-5.
111. Montanari F, Boschetti C, Miselli P, Hanuskova M, Baraldi P, Leonelli C. Application of heating microscopy on sintering and melting behaviour of natural sands of archaeological interest. *Ceram - Silikaty*. 2013;57(3):258-64.
112. Atkins E. Elements of X-ray Diffraction. Vol. 29, *Physics Bulletin*. 1978. 572-572 p.
113. Reynolds RC. 1. Principles of Powder Diffraction. *Mod Powder Diffr*. 2018;(September):1-18.
114. Perez J. Difracción de rayos X. Introducción. *Univ Politec Cart*. 2012;8-11.
115. Jajeśniak-Quast D. Nowa huta, eisenhüttenstadt and Ostrava-Poruba in early state socialism: The proletarianization and ruralization of new cities. Vol. 5, *Mastery and Lost Illusions: Space and Time in the Modernization of Eastern and Central Europe*. 2014. 121-138 p.
116. Goldstein JI, Newbury DE, Michael JR, Ritchie NWM, Scott JHJ, Joy DC. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 2017. 1-550 p.
117. Zhou W, Apkarian R, Wang ZL, Joy D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc Nanotechnol Tech Appl*. 2007;1-40.
118. Umbría A. Microscopía electrónica de barrido (M.E.B) Espectroscopía de difracción de rayos X (E.D.X). Caracterización de partículas. 1999. p. 56-69.
119. Ipohorski M, Bozzano PB. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Cienc Invest*. 2013;63(3):43-53.
120. Using an ohmmeter to directly read volume resistivity Using to directly read volume resistivity. 2016;2016.
121. Fridman. Measurements with the Model 4200-SCS. *Appl Note*. 2007;(2475):2005-7.
122. Kelvin, Lord, Wenner F. Actividad III . 22 - Medición de resistencias a cuatro puntas o método de Kelvin . :1-8.
123. Mosquera Díaz MJ. Porosimetría de intrusión de mercurio: algunas consideraciones sobre su utilización en el estudio del patrimonio histórico. Dpto Química-Física Fac Ciencias, Puerto Real.
124. Gardner W. Note on the dynamics of capillary flow. *Phys Rev*. 1921;18(3):206-9.
125. Leite ER, Cerri JA, Longo E, Varela JA, Paskocima CA. Sintering of ultra <sup>®</sup> ne undoped SnO 2 powder. 2001;21:669-75.





