

**PREPARACIÓN DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES SOBRE
VIDRIO CONDUCTOR (ITO) POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA Y SU
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA**

Presentado por:
Próspero Acevedo Peña, Ing.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA, COLOMBIA

2009

**PREPARACIÓN DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES SOBRE
VIDRIO CONDUCTOR (ITO) POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA Y SU
EVALUACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA**

Presentado por:
Próspero Acevedo Peña, Ing.

Tesis presentada para obtener el título de:
Maestro en Ingeniería de Materiales

Asesores Nacionales:
Julio Elías Pedraza Rosas, M.
Universidad Industrial de Santander (UIS)

Asesor Internacional:
Ignacio González Martínez, Dr.
Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I)

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA, COLOMBIA

2009

Este trabajo está dedicado a mi familia entera

*Disfuncional, enredada, polémica, o como sea que muchos la hayan calificado,
pero si de algo estoy agradecido en esta vida,
es de tener la fortuna de hacer parte de ésta.*

*Este esfuerzo, y todos los que he hecho, hago y haré en mi vida,
fueron, son, y serán inspirados por la persona más maravillosa que haya conocido
jamás,
mi madre, Myriam Peña Echeverri.*

*Gracias a Freddy B. Avila Diaz
Por lo que fue, por lo que hizo y por lo que dejó de hacer*

Próspero Acevedo Peña

“Pobre del hombre cuyo placer dependa del permiso de los otros”

...Madonna Louise Veronica Ciccone

LISTA DE PUBLICACIONES

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, González Ignacio.

Pueden ocurrir transformaciones estructurales durante la formación electroquímica de películas anódicas de Ti?: evidencia electroquímica. (presentación oral)

Memorias del XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, ISBN **978-970-991-03-2**, Ensenada, Baja California, del 1 al 6 de Junio del 2008. ID 98.

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, González Ignacio.

Influencia de los cambios estructurales sobre las propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti formadas electroquímicamente en 0.1 M NaOH. (presentación oral)

X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, ISBN **959-282-26-1**, Cartagena de Indias, a realizarse del 13 al 17 de Octubre del 2008.

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, Juan Manríquez, González Ignacio.

Generación de estados superficiales durante la formación electroforética de películas de TiO₂ sobre ITO. (presentación oral)

X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, ISBN **959-282-26-1**, Cartagena de Indias, a realizarse del 13 al 17 de Octubre del 2008.

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, González Ignacio.

Influence of structure transformations over the growth and semiconductor properties of Ti anodic films in 0.1 M NaOH.

In M. Palomar, T. Oropeza, M. Urquidi-MacDonald, I. González (Eds.) "23rd Meeting of The Mexican Electrochemical Society".

Electrochemical Society Transactions 15 (2008) 111-120.

ISBN 978-1-56677-564-9, The Electrochemical Society Inc., Pennington, USA.

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, González Ignacio.

Influence of the structural transformation over the electrochemical behavior of Ti anodic films grown in 0.1 M NaOH.

Journal of Solid State Electrochemistry *accepted* (2009) DOI: 10.1007/s10008-009-0838-x

ISSN 1432-8488 (Print) 1433-0768 (Online)

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, Juan Manríquez, González Ignacio.

Electrochemical characterization of TiO₂ film formed by cathodic-EPD in aqueous media
Journal of Electrochemical Society, *submitted* (2009).

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, González Ignacio.

Crecimiento y propiedades semiconductoras de películas anódicas de Ti: Influencia de las transformaciones estructurales.

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, *submitted* (2009).

Acevedo Peña Próspero, Vázquez Gerardo, Laverde Dionisio, Pedraza Rosas Julio Elías, Juan Manríquez, González Ignacio.

Generación de estados superficiales durante la formación electroforética catódica de películas de TiO₂ sobre ITO.

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, *submitted* (2009).

AGRADECIMIENTOS

No importa el orden en que mencione a cada una de las personas que contribuyeron para que este trabajo sea una realidad, lo más importante para mí, y por lo que siempre me sentiré en deuda con cada una de ellas, es por haber aportado ese granito de arena a mi motivación, a mi empuje, a mi determinación, a mis conocimientos, a mis trabajos, a mi vida...en general, a todo lo que me llevó a presentarles a ustedes este documento, en el que trato de recopilar el producto de dos maravillosos y fructíferos años de trabajo.

Gracias a la Universidad Industrial de Santander, Institución que me formó como Ingeniero Metalúrgico, y ahora, como Maestro en Ingeniería de Materiales. Sólo espero que, en un futuro muy cercano, tenga cada vez mejores políticas de investigación que permitan a los profesores y, estudiantes de pregrado y posgrado, continuar aportando a la investigación y desarrollo de Colombia.

Gracias a Colciencias por su financiamiento a través del proyecto 1102-332-18533. Gracias a la Universidad Industrial de Santander por su financiamiento a través del proyecto 5430 (DIEF Ingenierías Físicoquímicas).

Gracias al grupo de investigadores nacionales con quien tuve la gran oportunidad de trabajar en el desarrollo de mi proyecto: Prof. Julio Elías Pedraza, Prof. Elcy María Córdoba, Prof. Dionisio Laverde, M. Julio Andrés Pedraza, M. Olger Mendoza, Ing. Kevin Leandro Rosas, Ing. Nancy Diaz, Ing. Erika Lizcano, Ing. Yeimmy Y. Peralta. Gracias por sus aportes, por sus comentarios, por su amistad.

Gracias a José Fdo Macias y William Javier Vega que me han brindado una sólida y duradera amistad, no sé que sería de mi vida si ustedes no hicieran parte de ella, recuerden que son huéspedes permanentes de mi corazón. Pero no son los únicos amigos que me han apoyado en este proceso de formación, también están, Moniquilla Rojas, Sandra Piquitico, Mona Espinosa, Agnicita Carreño, Jhova salazar (que jode y pelea, pero como se goza con ella), Erick's (ambos), Gilmis, MarciYa-dira (a quien le debo mil y un favores), entre tantos que de verdad quisiera nombrar, pero se me hace muy larga la lista... gracias por estar ahí cuando los necesité.

Gracias a los integrantes del laboratorio de electroquímica, y de electroquímica aplicada, del departamento de química de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-i), quienes me recibieron y adoptaron como uno de ellos. Gracias a Carlos, Margarita y las amazonas (Minerva, Doralice, Alicia y Maria Luisa). Gracias a Fernando Felipe y Marisela, por haberme ofrecido de forma incondicional su amistad y apoyo, por esos martes de Pizza, por esos Viernes de Cine o, por las salidas a comer carnitas... pa' no decir más. Gracias a mi Lupecita, Chilo, Marce y, las MTE's (en especial a Vianney) por hacer aun más agradable mi estancia en México. Y de una forma muy

especial, quiero decirle mil gracias a Ángel Manuel Meléndez, por esa amistad que me brindó (no, no es por cuidar de Adriana...jejeje), porque con su particular forma de ser y su gran conocimiento, generó grandes cambios en mi persona.

Gracias a Adriana Judith Becerra, mi compañera de aventuras y de batallas en México, que hizo de mamá regañándome y peñando por mí, y que hizo de amiga aconsejándome.

Gracias al Dr Juan Manríquez, del Centro de Investigaciones en Tecnologías Electroquímicas, por su apoyo y aportes a mi trabajo.

Gracias al Dr. Ignacio González Martínez (Nacho) por creer en mí, por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su laboratorio, porque me recibió como uno de sus estudiantes, porque me enseñó electroquímica, por haberme orientado, por su incondicional apoyo, por darme un ejemplo a seguir. Profesor Nacho, gracias por hacer su trabajo con tanto orgullo y con tanta pasión, eso es lo que lo convierte en una persona tan especial, un profesor e investigador ejemplar, tan diferente a los demás, tan superior al promedio... Tan admirable e inspirador. Ahora una parte de mí se quedó en su laboratorio, espero la vida me vuelva a dar la oportunidad de regresar, y así poder recuperarla.

Gracias a mi Familia entera, a quienes les dedico este libro...

La ciencia es maravillosa y la vida es mágica

Ignacio González Martínez

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS	<i>i</i>
LISTA DE TABLAS	<i>v</i>
RESUMEN	<i>vi</i>
ABSTRACT	<i>vii</i>
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1.	
Fundamentos y Antecedentes	
1.1 Electroodos semiconductores	4
1.2 Métodos de fabricación de electrodos semiconductores	10
1.3 Deposición electroforética (EPD)	11
1.3.1 Mecanismo de deposición electroforética	12
1.3.2 Factores que influyen en la EPD	13
1.3.3 La deposición electroforética en la fotoelectroquímica	16
1.4 Referencias	21
CAPÍTULO 2.	
Caracterización Electroquímica de Películas Anódicas de Ti	
2.1 Introducción	23
2.2 Metodología experimental	24
2.3 Resultados y discusión	24
2.3.1 Análisis por voltamperometría cíclica	25
2.3.2 Crecimiento potencioestático de películas anódicas	27
2.3.3 Crecimiento y evaluación por EIS de las películas anódicas	27
2.3.3.1 Ajuste del circuito equivalente y análisis de los espectros de impedancia	28
2.3.4 Evaluación de las propiedades semiconductoras de las películas anódicas	32
2.4 Estrategia de caracterización electroquímica de óxidos metálicos	36
2.5 Conclusiones	37
2.6 Referencias	37
CAPÍTULO 3.	
Metodología Experimental para la Formación y	
Caracterización de Películas por EPD	
3.1 Introducción	39
3.2 Preparación de Películas	39
3.2.1 Pretratamiento del sustrato ITO	40
3.2.2 Formación de películas por Dr. Blade	40
3.2.3 Deposición electroforética	41

3.2.3.1	Diseño y adecuación de la celda	41
3.3	Caracterización Morfológica	42
3.4	Caracterización Electroquímica	42
3.4.1	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	44
3.4.1.1	Circuito equivalente	44
3.4.2	Gráficas Mott-Schottky	45
3.4.3	Voltamperometría cíclica	45
3.4.4	Caracterización fotoelectroquímica	46
3.4.4.1	Voltamperometría lineal	46
3.4.4.2	Cronoamperometría	46
3.4.4.3	Potencial de circuito abierto (E_{OCP})	46
3.5	Referencias	47

CAPÍTULO 4.

Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en Medio Acuoso: Efecto del Campo Eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

4.1	Introducción	48
4.2	Resultados y Discusión	50
4.2.1	Deposición y caracterización morfológica de películas de TiO ₂ formadas	50
4.2.2	Propiedades resistivas	53
4.2.2.1	Ajuste del <i>cee</i> y análisis de los espectros de impedancia	55
4.2.3	Propiedades semiconductoras	57
4.2.4	Caracterización fotoelectroquímica	60
4.2.4.1	Espectroscopía de fotocorrientes	60
4.2.4.2	Voltamperometría de barrido lineal	61
4.2.4.3	Cronoamperometría	63
4.2.4.4	Potencial de circuito abierto	64
4.3	Conclusiones	68
4.4	Referencias	69

CAPÍTULO 5.

Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en Medio Orgánico: efecto del Campo Eléctrico y Tiempo de Deposición, Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

5.1	Introducción	71
5.2	Resultados y Discusión	72
5.2.1	Deposición y caracterización morfológica de películas de TiO ₂ formadas	72
5.2.2	Propiedades resistivas	74
5.2.2.1	Ajuste del <i>ce</i> y análisis de los espectros de impedancia	76
5.2.3	Propiedades semiconductoras	79
5.2.4	Caracterización voltamperométrica	81
5.2.5	Caracterización fotoelectroquímica	82
5.2.5.1	Voltamperometría de barrido lineal	83

5.2.5.2 Cronoamperometría	84
5.2.5.3 Potencial de circuito abierto	85
5.2.6 Películas preparadas en medio acuoso vs películas preparadas en medio orgánico	87
5.3 Conclusiones	88
5.4 Referencias	89

CAPÍTULO 6.

Formación Electroforética de Películas de

Bi₂MNbO₇ (M=Al, In, Ga) en Medio Orgánico:

Efecto del Campo eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

6.1 Introducción	90
6.2 Resultados y Discusión	93
6.2.1 Deposición de películas de TiO ₂	94
6.2.2 Propiedades resistivas	97
6.2.2.1 Ajuste al <i>cee</i> y análisis de los espectros de impedancia	99
6.2.3 Propiedades semiconductoras	101
6.2.4 Caracterización voltamperométrica	104
6.2.5 Caracterización fotoelectroquímica	107
6.3 Conclusiones	108
6.4 Referencias	109

CONCLUSIONES GENERALES 110

ANEXO I *Potencial ζ y tamaño de aglomerados* 112

ANEXO II *Micrografías ópticas tomadas a las películas de TiO₂ formadas a diferentes condiciones en medio orgánico.* 113

ANEXO III *Espectroscopia de fotocorrientes* 115

ANEXO IV *Micrografías ópticas tomadas a las películas de TiO₂ formadas a diferentes condiciones, en medio orgánico* 116

ANEXO V *Valores de N_d y E_{fb} obtenidos a diferentes E_s , para las películas de TiO₂ formadas en medio orgánico* 117

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO 1	
Figura 1. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos [2].	5
Figura 2. Interfaz semiconductor electrolito. La interfaz se puede dividir en 3 zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Hemholtz entre el sólido y el plano externo de Hemholtz, y la región de Gouy Chapman en la solución [3].	6
Figura 3. Región de carga espacial para partícula de gran tamaño (a) y para partículas nanométricas (b) [5].	7
Figura 4. (a) Modelo de separación y transporte de las especies e^-_{BC} y h^+_{BV} fotogeneradas y (b) Perfil de concentración de electrones en una película nanoparticulada durante la iluminación [9].	8
Figura 5. Esquema de la generación y el transporte de las especies en electrodos porosos [10]. <i>Paso 1:</i> absorción de luz y generación de pares $e^-_{BC}-h^+_{BV}$; <i>paso 2:</i> transporte de los h^+_{BV} a la interfase semiconductor/electrolito, y reacción con especies en solución; <i>paso 3:</i> recombinación; <i>paso 4:</i> difusión de los e^-_{BC} hacia el sustrato conductor; <i>paso 5:</i> atrapamiento y liberación de los e^-_{BC} en estados superficiales poco profundos; <i>paso 6:</i> atrapamiento de los e^-_{BC} en estados superficiales profundos, y reacción con especies en solución.	10
Figura 6. Ilustración del proceso de deposición electroforética, el caso presentado es una deposición electroforética catódica.	12
Figura 7. Esquema del mecanismo de deposición por distorsión y adelgazamiento de la doble capa eléctrica [22].	13
CAPÍTULO 2	
Figura 8. (a) Curvas de voltamperometría cíclica ($v = 20$ mV/s) obtenidas para el electrodo de Ti, en una solución 0.1 M NaOH, con un límite inferior de potencial de -1.75 V, (i) en toda la zona pasiva, y a diferentes $E_{\lambda a}$ (V vs. SCE); (ii) 0.18, (iii) 0.32, (iv) 0.82, (v) 1.32, (vi) 1.82, (vii) 2.32, (viii) 2.82, (ix) 3.32, (x) 3.72 y (xi) 3.92. (b) Ampliación de la zona de potenciales más negativos de -0.77 V, los potenciales de pico de reducción están indicados en la figura.	26
Figura 9. Variación de $\text{Log } i$ (A/cm^2) vs. t (h) obtenidos durante la formación potenciostática de la película anódica de Ti en 0.1 M NaOH, empleando diferentes E_f .	27
Figura 10. Diagramas de Nyquist (a y d) y, Bode para el ángulo de fase (b y e) y la impedancia (c y f), obtenidos para las películas formadas en la interfase Ti/ 0.1 M NaOH, ($t = 2.0$ h) a los diferentes E_f (V vs. SCE).	29
Figura 11. (a) Circuito equivalente empleado para la simulación de los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente a cada uno de los tiempos de formación y E_f . (b) Contribución de cada constante de tiempo, y ajustes logrados con el <i>cee</i> .	30
Figura 12. Variación de los componentes para películas de óxido, crecidas a los diferentes E_f ; (a) $1/C_C$ y (b) R_C , en el inserto se muestra n_C .	31
Figura 13. Variación de los componentes de la película de óxido porosa con E_f , (a) CPE_P , en el inserto se muestra n_C y (b) R_P .	32
Figura 14. Curvas de M S obtenidas con el electrodo de Ti en una solución 0.1 M de NaOH para (a) un E_f de 0.92 V durante 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h; y (b) para E_f de 0.18, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V. a un tiempo de crecimiento de 3.0 h.	33

Figura 15. Variación de N_d en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas en la interfase Ti/0.1 M NaOH. 34

Figura 16. Variación de E_{fb} en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas sobre electrodo de Ti en una solución 0.1 M NaOH. 35

CAPÍTULO 3

Figura 17. Imágenes de SEM antes (a) y después (c) del tratamiento realizado previo a la formación de las películas para asegurar una adherencia adecuada de los materiales semiconductores. En (b) se presenta un esquema de la hidroxilación de la superficie del ITO. 40

Figura 18. Sistema empleado para la preparación de películas semiconductoras por medio de la técnica de deposición electroforética. 41

Figura 19. Sistema empleado para la caracterización electroquímica de las películas semiconductoras. 43

Figura 20. Espectro de la lámpara de Hg UV Pen-Ray empleada, tomado bajo diferentes condiciones, indicadas en la figura. 44

Figura 21 Circuito equivalente empleado para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente, donde R_{sln} es la resistencia de la solución, Q_{ITO} es el elemento de fase constante asociado a la interfase ITO/electrolito, R_1 es la resistencia de la película semiconductor, Q_3 es el elemento de fase constante asociado a la interfase semiconductor/solución, y R_3 es la resistencia a la transferencia de carga en la interfase semiconductor/solución. 45

CAPÍTULO 4

Figura 22. (a) Variación de la densidad de corriente i ($\mu A/cm^2$), que pasa a través del electrodo de ITO durante la deposición de las partículas de TiO_2 , con el tiempo de deposición t (s) y, el campo eléctrico impuesto φ (V/cm); (b) masa depositada m_d (mg/cm^2); (c) espesor de la película l (μm) y; (d) la porosidad de la película γ (%), versus el campo eléctrico impuesto φ (V/cm) utilizado para la formación de la película. En el inserto de (c) se presenta la relación entre m_d y l . 51

Figura 23. Imágenes de SEM, obtenidas a 3500 X, del ITO (hidroxilado) y las películas de TiO_2 formadas a diferentes φ (V/cm). 52

Figura 24. Espectros de impedancia obtenidos al E_{OCP} , para el ITO (\blacktriangledown) y, Películas de TiO_2 , preparadas por EPD ($\varphi = 2.0$ V/cm) (\bullet) y, por Dr. Blade (\square). En la figura (a) se presentan los diagramas de Nyquist, y en (b) los diagramas de Bode. 53

Figura 25. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d), obtenidos (a, b) a E_{OCP} , para películas de TiO_2 preparada por EPD a diferentes φ (indicados en la Figura) y; (c, d) a diferentes E_s (indicados en la Figura), para una película de TiO_2 preparada por EPD ($\varphi = 4.0$ V/cm). 54

Figura 26. (a) cee empleado para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente [21], (b) un ejemplo de la calidad del ajuste (\circ datos experimentales; líneas, valores de impedancia obtenidos con el cee , las componentes del cee están indicadas en la figura). 56

Figura 27. Valores de los ajustes de los elementos del cee (Figura 26), en función de φ , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, con las películas de TiO_2 EPD, a diferentes E_s . (a) Q_{ITO} , inserto de la figura n_{ITO} ; (b) R_1 ; (c) Q_3 , inserto de la figura n_3 y; (d) R_3 . 57

Figura 28. Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4F^{-2}) vs. E_m (V), obtenidas para (a) una película de TiO_2 formada por EPD (4 V/cm) a diferentes potenciales de estabilización de las interfases, E_s (0.0, 0.25, 0.5, 0.75 V) y; (b) para i) película obtenida por Dr. Blade y, para las películas obtenidas por EPD a φ de ii) 2.0 V/cm, iii) 2.5 V/cm, iv) 3.5 V/cm y, v) 5.0 V/cm. 59

Figura 29. Variación de las propiedades semiconductoras (a) N_d y (b) E_{fb} , de las películas de TiO_2 formadas por EPD-catódica, en función de φ . Los valores estimados para la película formada por Dr. Blade también son indicados en la figura de forma comparativa. 60

Figura 30. (a) Curvas de fotocorriente, i_f (A/g) vs. E (V) obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas por Dr. Blade y EPD a diferentes φ , indicados en la Figura y; (b) variación de i_{fm} con el φ en que se forma la película, (●, ○) películas preparadas por EPD y, (●) Película obtenida por Dr. Blade. 62

Figura 31. (a) Variación de la fotocorriente, i_{fc} (μ A/g) con el tiempo, obtenidas de los cronoamperogramas a 0.50 V, a diferentes φ (V/cm), indicados en la figura, y (b) variación de i_{fc} con el φ en que se formó la película, (●, ○) películas preparadas por EPD y, (●) Película obtenida por Dr. Blade. 64

Figura 32. (a) Variación de E_{OCP} con el tiempo en presencia y ausencia de iluminación, y (b) variación de b con el φ (V/cm) en que se formó la película (●, ○) películas preparadas por EPD y, (●) Película obtenida por Dr. Blade. 65

Figura 33. Cambio en el tiempo de respuesta en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo [$E_{OCP}(t)-E_{OCP}(0)$], con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0)-E_{OCP}(\text{dark})$], para películas de TiO₂ preparadas a diferentes, la película preparada por Dr. Blade. 67

Figura 34. Esquema para ilustrar la presencia de los estados superficiales presentes dentro de la brecha entre las bandas del semiconductor, para el TiO₂ depositado por (a) Dr. Blade, y (b) EPD-Catódica. 68

CAPÍTULO 5

Figura 35. (a) Variación de la corriente durante la deposición electroforética de las películas de TiO₂, en función del φ impuesto, y (b) masa depositada por unidad de área, m_d , en función de φ y de t_d . 73

Figura 36. Imágenes de SEM obtenidas a 1500 X, del ITO hidróxilado y de películas de TiO₂ obtenidas en diferentes condiciones, indicadas en la figura. 74

Figura 37. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d), obtenidos para las películas de TiO₂ preparadas: (a y b) a un t_d de 40 s y a diferentes φ , y (c y d) a un φ de 5 V/cm y a diferentes t_d . 75

Figura 38. Efecto del E_s impuesto sobre los diagramas de Nyquist y Bode, para una película de TiO₂ obtenida a un t_d de 40 s, y un φ de 5 V/cm. 76

Figura 39. Circuito equivalente (*cee*) empleados para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente [10]. 77

Figura 40. Valores de los ajustes de los elementos del circuito equivalente (Figura 38), en función de φ y t_d , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, con las películas de TiO₂ EPD, a diferentes E_s . (a) Q_{ITO} ; (b) R_1 ; (c) Q_3 y; (d) R_3 . 78

Figura 41. Curvas de C_{SC}^{-2} ($\text{cm}^4 \text{F}^{-2}$) vs. E_m (V), obtenidas a un E_s de 0.5 V, para las películas de TiO₂ formadas a diferentes φ (a), y diferentes t_d (b). 80

Figura 42. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de TiO₂ preparadas a diferentes φ (a), y diferentes t_d (b). 82

Figura 43. Curvas de fotocorriente, i_{fv} (A/mg) vs. E (V) obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b). 83

Figura 44. Curvas de fotocorriente, i_{fc} (A/mg) vs. t (s) obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b). 84

Figura 45. Curvas de variación del potencial de circuito abierto, E (V) vs. t (s), obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b). 85

Figura 46. Cambio en el tiempo de respuesta en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo [$E_{OCP}(t)-E_{OCP}(0)$], con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0)-E_{OCP}(\text{dark})$], para películas de TiO₂ preparadas a diferentes φ (a), y t_d (b). 87

CAPÍTULO 6

- Figura 47.** Diagrama de bandas de los materiales Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$) a $\text{pH} = 0$. 92
- Figura 48.** Variación de la corriente durante la deposición electroforética de las películas de Bi_2MNbO_7 ($M =$ (a) Al , (b) Ga y, (c) In), en función del φ impuesto, y (d) masa depositada por unidad de área, m_d , en función de φ . 95
- Figura 49.** Imágenes de SEM obtenidas a 1500 X y 3500 X, de película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ obtenidas en diferentes condiciones, indicadas en la figura. 96
- Figura 50.** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode, obtenidos para las películas de Bi_2MNbO_7 , preparadas a: un t_d de 40 s y, un φ de 8 V/cm. 97
- Figura 51.** Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode, obtenidos para las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, preparadas a diferentes campos eléctrico, φ . 98
- Figura 52.** Efecto del E_s impuesto sobre los diagramas de Nyquist y Bode, para una película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$, obtenida a un t_d de 40 s, y un φ de 8 V/cm. 99
- Figura 53.** Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4/F^2) vs. E_m (V), obtenidas para: (a) La película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ formada a un φ de 8 V/cm, medidas a diferentes E_s y; (b) las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ formadas a diferentes φ , medida a un E_s de 0.5 V. 102
- Figura 54.** Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4/F^2) vs. E_m (V), medidas a un E_s de 0.5 V, para las películas de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), formadas a un φ de 11 V/cm. 102
- Figura 55.** Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, preparadas a un φ de 17 V/cm. 105
- Figura 56.** Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de Bi_2MNbO_7 , preparadas a un φ de 17 V/cm. 105
- Figura 57.** Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para la de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ preparadas a un φ de 17 V/cm, en la figura se indican los $E_{\lambda c}$ empleados. 106
- Figura 58.** Respuesta fotoelectroquímica obtenida con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ formada a un φ de 8 V/cm: (a) Cronoamperometría y, (b) potencial de circuito abierto. 107

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variación de E_g (eV) con φ (eV), para transiciones indirectas ($m = 1/2$).	61
Tabla 2. Variación de N_d ($1/\text{cm}^3$) y, E_{fb} (V) con el φ con el que es formada la película de TiO_2 . Para diferentes potenciales de estabilización, E_s .	63
Tabla 3. Variación de N_d (cm^{-3}) y, E_{fb} (V) con el φ y t_d , con los que son formadas las películas de TiO_2 .	81
Tabla 4. Valores del parámetro b obtenidos para las películas de TiO_2 formadas a diferentes φ y t_d .	86
Tabla 5. Resumen de la caracterización previa realizadas sobre los materiales en polvo, empleados en el presente capítulo para la formación de películas por EPD.	93
Tabla 6. Valores de los ajustes de los elementos del circuito equivalente, en función de M , φ y, E_s , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, para diferentes series de películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$, que representan el comportamiento global de todas las películas preparadas.	100
Tabla 7 Variación de N_d (cm^{-3}) y, E_{fb} (V) con el φ impuesto para formar las películas de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$, medido a diferentes E_s .	104

RESUMEN

Título: PREPARACIÓN DE ELECTRODOS SEMICONDUCTORES SOBRE VIDRIO CONDUCTOR (ITO) POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA Y SU CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Autor: PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA, ING.*

Asesor nacional: Julio Elías Pedraza Rosas.*

Asesor internacional: Ignacio González Martínez.†

Palabras Clave: Óxidos semiconductores, Caracterización Electroquímica, Deposición Electroforética, Películas Nanoestructuradas, TiO_2 , Bi_2AlNbO_7 , Bi_2GaNbO_7 , Bi_2InNbO_7 .

En el presente trabajo de investigación se encuentra una recopilación del trabajo de investigación realizado sobre la formación de películas de óxidos semiconductores, y su caracterización electroquímica. Para tal fin se desarrolló una estrategia netamente electroquímica, que permitiera la evaluación de posibles cambios estructurales ocasionados durante la formación de la película semiconductor; por lo que en primera instancia, se realizó un estudio sobre películas anódicas de TiO_2 empleando una variedad de técnicas y estrategias electroquímicas, que permitieran la evaluación de las modificaciones estructurales ocasionadas durante su formación. La metodología propuesta permitió la evaluación de los cambios estructurales durante la deposición electroforética catódica de TiO_2 en medio acuoso; cambios que comprometían la actividad fotoelectroquímica de las películas, ya que durante su formación, se crean defectos que actúan como trampas, que dificultan la difusión de los electrones a través de la membrana porosa de TiO_2 . Para superar este inconveniente, se realizó un estudio sobre películas de TiO_2 formadas por deposición electroforética catódica en medio orgánico, y empleando la misma estrategia electroquímica, se determinó que el cambio de solvente durante la formación de las películas (de agua a 2-propanol), evita la formación de estos defectos que entorpecen la difusión de los electrones.

Por lo anterior, la formación y caracterización de las películas de la nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 ($M = Al, Ga, In$), se llevó a cabo en medio orgánico. La caracterización de las propiedades resistivas y semiconductoras de esta nueva familia de materiales, muestra que no hay modificaciones durante la deposición de los materiales, y que su comportamiento es típico de un semiconductor *tipo n*, sin embargo, su desempeño fotoelectroquímico mostró no ser el adecuado para la fabricación de electrodos de celdas fotoelectroquímicas.

* Facultad de Ingenierías FísicoquímicaS, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, UNIVERSIDAD INDUSTRIA DE SANTANDER.

† División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Departamento de Química, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-Iztapalapa

ABSTRACT

Title: PREPARATION OF SEMICONDUCTOR ELECTRODES OVER CONDUCTING GLASSES (ITO) BY ELECTROPHORETIC DEPOSITION AND THEIR ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION..

Author: PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA, ING. ‡

National Advisor: Julio Elías Pedraza Rosas. *

International Advisor: Ignacio González Martínez. §

Key words: *Semiconductive oxides, Electrochemical characterization, Electrophoretic deposition, Nanostructured films, TiO₂, Bi₂AlNbO₇, Bi₂GaNbO₇, Bi₂InNbO₇.*

This book is the final report of a research work about the formation of semiconductor oxides films and their electrochemical characterization. With this goal, an exclusively electrochemical strategy was developed to evaluate the structural changes that take place during the formation of the semiconductor films. To develop this electrochemical strategy, a first study was carried out with anodic films of TiO₂ using a variety of electrochemical techniques to evaluate the structural modifications caused by the film formation process. The final proposed methodology allowed the evaluation of the structural changes during the cathodic electrophoretic deposition (EPD) of TiO₂ in aqueous media. These changes influenced on the photoelectrochemical activity of the films because structural defects are created during film formation and these defects act like traps that hinder the diffusion of electrons through the porous membrane of TiO₂.

To overcome this diffusion problem, a study was carried out with TiO₂ films prepared by EPD in organic media using the same electrochemical strategy. It was found that the change of solvent from water to 2-propanol avoid the formation of defects and then the diffusion problems in further evaluation of the films.

Because of the previously described conclusions, the film formation and characterization with the new family of materials Bi₂MNbO₇ (M = Al, Ga, In) was carried out in organic media. The characterization of resistive and semiconducting properties of the films made of this new family of materials showed that there are no modifications during the deposition of the materials and that their behavior is the typical one of a semiconductor type n. However their photoelectrochemical performance showed that these films are not suitable to be used as electrodes in photoelectrochemical cells.

‡ Facultad de Ingenierías FísicoquímicaS, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, UNIVERSIDAD INDUSTRIA DE SANTANDER.

§ División de Ciencias Básicas e Ingenierías, Departamento de Química, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-Iztapalapa

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevas fuentes de energía limpia, que sean económicamente viables, ha impulsado a científicos de todo el mundo a desarrollar trabajos de investigación al respecto. El aprovechamiento de la luz solar como fuente limpia y renovable de energía ha sido una de las alternativas exploradas. Sin embargo, los avances logrados hasta ahora no han permitido que ésta se planteé como una alternativa a escala industrial, y por tanto, aún se le considera como una tecnología en etapa de incubación, que requiere de un mayor número de investigaciones fundamentales y aplicadas, que permitan su maduración.

Entre los campos de investigación más relevantes para el desarrollo tecnológico que permita que el aprovechamiento de la luz solar como fuente de energía sea una realidad, se encuentra el de la ciencia y procesamiento de los materiales semiconductores, pues la eficiencia de las celdas fotoelectroquímicas que se emplean para la conversión de la energía solar, es función de las propiedades de los materiales constituyentes de los fotoelectrodos; entre las cuales se destacan: La brecha de energía entre las bandas de conducción y de valencia del material, E_g (*Band Gap*); el potencial de la banda de conducción del semiconductor y la Resistencia a la fotocorrosión (o fotoestabilidad); además de otras propiedades que son función del proceso de preparación del fotoelectrodo como por ejemplo la resistencia eléctrica, el transporte de las cargas fotogeneradas, el área del electrodo y la microestructura.

Hasta el momento, el TiO_2 es el material que se ha empleado con mayor frecuencia en celdas fotoelectroquímicas, gracias a sus propiedades únicas, como alta estabilidad, alta actividad como fotocatalizador y su relativo bajo costo. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas, como el no poder absorber luz visible debido a su amplia brecha entre las bandas, $E_g=3.2$ eV (Para la fase cristalina anatasa), y la necesidad de la aplicación de un potencial externo para poder producir hidrógeno, debido a que el potencial de la banda de conducción del TiO_2 no es suficientemente negativo. Lo anterior ha llevado a que diferentes grupos de investigación a nivel mundial se interesen en el desarrollo de nuevos materiales que mantengan las ventajas, pero que a su vez superen los inconvenientes que éste presenta.

Teniendo en cuenta lo anterior, la aplicación comercial de las celdas fotoelectroquímicas, será determinada por el progreso en la ciencia de materiales, y en la ingeniería aplicada a los materiales candidatos a utilizarse como fotoelectrodos. Sin embargo, no solo se deben enfocar los esfuerzos hacia la obtención de nuevos materiales con las propiedades adecuadas, sino además hay que prestar mucha atención a las técnicas

empleadas en la preparación, con estos materiales, de las películas usadas como fotoelectrodos.

Entre las distintas técnicas propuestas en la literatura para la preparación de estas películas, una de las que mayor proyección tiene para su aplicación a escala industrial, debido a su relativo bajo costo y reproducibilidad, es la deposición electroforética (EPD, *Electrophoretic Deposition*). Aunque no ha sido extensivamente empleada en la preparación de fotoánodos, los resultados logrados con esta técnica son promisorios, pues se ha demostrado que es posible preparar fácilmente por EPD, películas de óxidos semiconductores a partir de suspensiones coloidales estables. Los electrodos, elaborados con este tipo de películas, han exhibido gran estabilidad y desempeño fotoelectroquímico.

Buscando contribuir al estudio del procesamiento de los materiales para la elaboración de fotoánodos, y la caracterización electroquímica de nuevos materiales para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas, en la presente investigación se estudió el efecto de diferentes variables de proceso durante la deposición electroforética, sobre las propiedades semiconductoras, resistivas y el desempeño fotoelectroquímico de películas de TiO_2 . Además, también se prepararon películas de una nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$), mediante EPD, y se caracterizaron empleando técnicas electroquímicas.

Sin embargo, antes de llevar a cabo la caracterización electroquímica de las películas formadas por deposición electroforética, se hizo necesario plantear una estrategia para la caracterización de óxidos metálicos, que pudo ser trazada empleando películas de óxidos metálicos comúnmente evaluados, como por ejemplo películas anódicas de Ti. Esto permitió además, una pre-visualización del alcance de las diferentes técnicas electroquímicas, en la caracterización de las propiedades resistivas y semiconductoras de óxidos metálicos.

El presente informe, producto de la investigación realizada, está dividido en cinco capítulos, por medio de los cuales se busca contextualizar al lector en el área de esta investigación, y presentar, de una forma ordenada, los resultados obtenidos.

En el Capítulo 1. *Fundamentos y Antecedentes*; se presentan los fundamentos básicos, que ayudarán al lector a un mejor entendimiento de la metodología empleada para la investigación, y los resultados presentados.

En el Capítulo 2. *Formación y Caracterización Electroquímica de Películas Anódicas de Ti*; se presenta, además de la formación y caracterización de películas anódicas de óxido de Ti, una propuesta metodológica para la caracterización electroquímica de óxidos semiconductores, permitiendo plantear una estrategia experimental para la caracterización de las películas de TiO_2 formadas por EPD. Por otra

parte, en este capítulo, también se muestra la sensibilidad que tienen las técnicas electroquímicas para estudiar cambios estructurales dentro de la película de óxido, ocasionados durante su formación.

El Capítulo 3. *Métodos Experimentales*; reúne el desarrollo experimental de los tres últimos capítulos. En éste se presentarán las celdas y procedimientos empleados, además de algunos resultados preliminares necesarios para la investigación.

El Capítulo 4. *Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en medio Acuoso: Efecto del Campo Eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico*; constituye una primera investigación sobre las modificaciones ocasionadas a las películas semiconductoras, durante el proceso de deposición mediante la técnica de EPD. Para esto se planteó una metodología netamente electroquímica, que permitió evidenciar estas modificaciones, y los efectos que éstas tienen sobre el desempeño fotoelectroquímico del fotoanodo.

El Capítulo 5. *Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en Medio Orgánico: Efecto del Campo Eléctrico y Tiempo de deposición, Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico*; consta de una caracterización similar a la realizada en el capítulo anterior, pero en este caso se lleva a cabo en películas de TiO₂ preparadas por EPD empleando como solvente 2-propanol, donde se muestra que además del tiempo y el campo eléctrico empleado para la deposición de las películas, el solvente también juega un rol importante sobre las modificaciones que son ocasionadas a las películas durante su formación.

Finalmente, El Capítulo 6. *Formación Electroforética de Películas de Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga) en medio Orgánico: Efecto del Campo Eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico*, presenta una caracterización electroquímica de la nueva familia de materiales Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga), que por sus propiedades encontradas en anteriores investigaciones, parece ser un buen candidato para ser empleado en celdas fotoelectroquímicas.

Con esto se cubren los objetivos propuestos para la presente investigación, donde además de plantear una estrategia experimental, netamente electroquímica, para la caracterización de óxidos metálicos, también se evaluaron el efecto de las variables de operación, en preparación de películas semiconductoras por medio de la técnica de deposición electroforética, sobre sus propiedades morfológicas y su desempeño fotoelectroquímico. Esto último permitió que se prepararan y caracterizaran películas semiconductoras de Bi₂MNbO₇ (M = Al, In, Ga) mediante la técnica de deposición electroforética, para evaluar su potencial aplicación como ánodos en celdas fotoelectroquímicas.

Fundamentos y Antecedentes

Resumen

En este capítulo se presentarán los diferentes conceptos que son necesarios para el desarrollo de la investigación y la contextualización del lector. Las diferentes nociones se mostrarán al mismo tiempo que se citarán los avances que se han logrado en el tema a través de los años, los cuales se encuentran en diferentes medios de divulgación de la investigación científica, tal y como los son: artículos, libros, tesis de grado y memorias de eventos, entre otros.

1.1 Electrodo semiconductores

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales; las propiedades generales de estos, y sus numerosas aplicaciones, son descritas en varios libros de texto [1]. En este numeral nos ocuparemos sólo de los aspectos relevantes para el entendimiento de la fotoelectroquímica, tales como la estructura de bandas, la interfase semiconductor/electrolito, la generación de pares electrón-hueco por absorción de fotones y, el transporte de carga a través de la película semiconductor.

Los semiconductores de interés en la fotoelectroquímica son sólidos (generalmente óxidos o calcogenuros) donde los átomos constituyen una red tridimensional, compuesta de una gran cantidad de átomos. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resultando en una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que la diferencia entre dos estados electrónicos es prácticamente nula y la configuración electrónica se expresa como bandas. La construcción de la configuración electrónica se esquematiza en la Figura 1.

Entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o gap, E_g . Para los fines de la fotoelectroquímica, y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el gap de interés son la banda de valencia (BV), de menor energía, y la banda de conducción (BC), de mayor energía. Ambas bandas surgen del solapamiento de los niveles atómicos de los electrones de valencia [2].

En los materiales semiconductores la mayoría de los electrones se encuentran en la banda de menor energía (BV), a lo que deben su mala conductividad eléctrica, ya que un electrón necesita de una energía igual o superior a la brecha entre las bandas para poder ocupar un estado vacío en la BC del material.

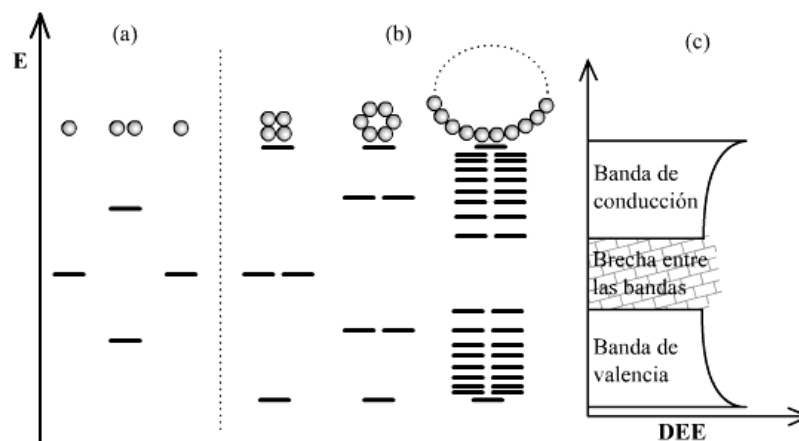


Figura 1. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) cadenas de 4, 6 y N átomos. (c) es la densidad de estados de energía (DEE) para una cadena infinita de átomos [2].

Sin embargo, éste es el fenómeno por el cual se emplean los materiales semiconductores para el aprovechamiento de la luz como fuente de energía, ya que cuando el semiconductor es iluminado con luz suficientemente energética, la absorción de fotones de energía mayor que E_g , promueve electrones (e_{bc}^-) de la banda de valencia a la banda de conducción (fotoexcitación), y por cada electrón promovido se produce un hueco (h_{bv}^+) en la banda de valencia. Los pares $e_{bc}^- - h_{bv}^+$ fotogenerados, son portadores libres con cargas opuestas y, los causantes de las reacciones de oxido-reducción que se presentan sobre los electrodos en las celdas fotoelectroquímicas. Para el caso de interés en la presente tesis, los electrones fotoexcitados en el semiconductor viajan por el circuito externo propiciando la reacción de reducción sobre el electrodo metálico, y los huecos permanecen en el semiconductor donde curre la reacción de oxidación.

Las reacciones de oxido-reducción que se presentan sobre el semiconductor se llevan a cabo por la transferencia de carga en la interfase semiconductor/electrolito. Cuando es puesto en contacto un semiconductor con un electrolito, se induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente. De esta forma se genera un gradiente de potencial tanto del lado de la solución como del sólido. El modelo aceptado para representar la interfaz semiconductor/electrolito es el de tres capas esquematizado en la Figura 2 [3].

Este fenómeno se presenta debido a que los niveles de Fermi (E_F) [4] de ambas fases se igualan, por transferencia de carga en la dirección adecuada. Entonces, si el semiconductor es puesto en contacto con una solución acuosa, la transferencia de carga a través de la interfaz (para igualar E_F con el nivel de Fermi de la solución, $E_{F,redox}$) genera cargas netas en el semiconductor y en la solución (adviértase que las cargas libres en el sólido son electrones o huecos, y en solución son iones). En solución, el nivel de Fermi

permanece prácticamente constante, ya que la densidad de estados ocupados es suficientemente grande, haciendo que el potencial en la superficie del sólido permanece constante. Por otra parte, las cargas opuestas en el semiconductor (electrones y huecos) no están localizadas solamente en el plano de la interfaz, como ocurre en la interfaz metal/solución, sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia adentro del semiconductor. Estos comportamientos distintos se deben a las concentraciones de portadores mucho menores existentes en los semiconductores en comparación con los metales (10^{15} - 10^{19} frente a $\sim 10^{23}$ cm^{-3}); llevando a que, en el semiconductor, la carga se distribuya en la denominada capa de carga espacial (*space charge layer*).

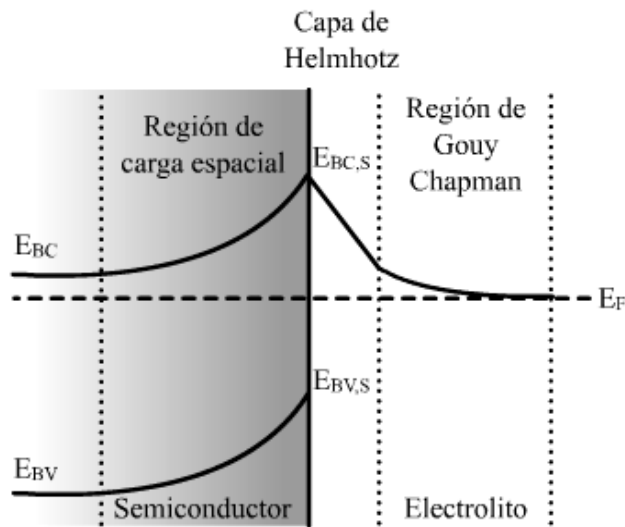


Figura 2. Interfaz semiconductor electrolito. La interfaz se puede dividir en 3 zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz entre el sólido y el plano externo de Helmholtz, y la región de Gouy Chapman en la solución [3].

Si la transferencia de carga es hacia la solución, se produce un déficit de electrones en las cercanías de la superficie, por tanto el nivel de Fermi del sólido baja hasta igualarse con el de la solución, lo que lleva a un doblamiento de las bandas de valencia y de conducción del semiconductor. La curvatura (o doblado) es hacia arriba en caso de transferencia de los electrones hacia la solución, generándose una región de agotamiento de electrones. En el caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de electrones, se forma una región de acumulación. La Figura 3 muestra esquemáticamente el doblado de bandas por agotamiento para un semiconductor *tipo n*, para semiconductores tradicionales de gran tamaño, Figura 3 (a), y para materiales nanoparticulados, Figura 3 (b); en estos últimos, la región de agotamiento es usualmente pequeña y, el campo eléctrico generado es despreciable [5].

En la región de carga espacial, la separación entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción aumenta hacia la superficie. En consecuencia, cualquier transferencia de electrones desde el sólido a la solución deberá remontar una barrera de potencial, cuyo

valor depende de las posiciones iniciales de E_{BC} y $E_{F,redox}$, de la concentración de impurezas y, es directamente proporcional al tamaño de partícula del semiconductor [5]. Bajo iluminación, el nivel de Fermi en el seno del semiconductor sube (pues aumenta la densidad de electrones en la banda de conducción). El gradiente de campo eléctrico en la región de carga espacial promueve procesos migratorios de los portadores de carga; en semiconductores *tipo n*, los electrones migran hacia el seno del semiconductor y los huecos hacia la superficie. Este es el fenómeno por medio del cual se presenta la separación de las especies fotogeneradas e^-_{BC} y h^+_{BV} , evitando su recombinación [6].

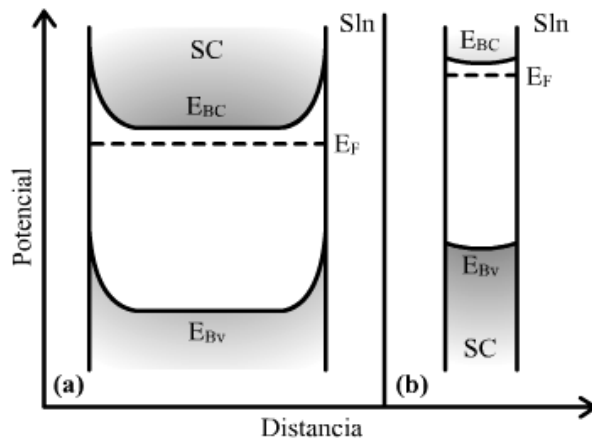


Figura 3. Región de carga espacial para partícula de gran tamaño (a) y para partículas nanométricas (b) [5].

Lo anterior es una breve descripción sobre los fundamentos del comportamiento de semiconductores en solución, lo cual fue postulado desde 1955 por los ganadores del premio Nóbel, Brattain y Garrett [7]. Sin embargo, estas teorías fueron postuladas para electrodos semiconductores que generalmente estaban constituidos por monocristales. De estudios que se han realizado sobre películas de semiconductores nanoparticulados [8], se ha encontrado que éstas no presentan el mismo comportamiento y, que la separación y transporte de las cargas fotogeneradas dentro de la película no puede llevarse de la misma manera, pues como ya se mencionó, las nanopartículas semiconductoras no pueden generar una diferencia de potencial considerable entre la superficie y el seno de la misma, Figura 3 (a), como para que la migración sea el proceso de separación de las especies fotogeneradas, la cual debe ser por lo menos de 50 mV [5].

Estos electrodos preparados con nanopartículas exhiben gran rendimiento comparado con el de los electrodos convencionales, los cuales son preparados con monocristales o por la oxidación de placas metálicas. Este comportamiento es atribuido a su elevada área superficial, de hasta mil veces el área geométrica del soporte, que genera una gran relación superficie/volumen, haciendo que se preste gran interés a estas películas para diferentes aplicaciones como sensores, catalizadores y celdas fotoelectroquímicas, entre otros.

Los primeros electrodos nanoestructurados fueron preparados esparciendo una pasta de partículas nanométricas de TiO_2 sobre un soporte de vidrio conductor, seguido de una etapa de sinterización entre 350°C - 450°C , la cual no solo produce el contacto eléctrico entre las partículas y el soporte, sino también entre todas las partículas que constituyen la película. De esta forma es obtenida una estructura tipo esponja y la película es porosa desde las capas externas hasta el contacto con el soporte conductor. Cuando las películas son puestas en contacto con un electrolito, se equilibran los niveles de Fermi del semiconductor y el par redox en solución, sin que se presente un doblado de las bandas y, debido a que los poros de la película son abiertos y están interconectados, estos son llenados con el electrolito, es decir que la interfase semiconductor/electrolito se presenta a través de toda la membrana coloidal.

Esto hace que la difusión sea la forma de transporte de las cargas fotogeneradas dentro de la película mesoporosa, y no la migración inducida por una diferencia de potencial con la superficie y el seno del electrodo. Los electrones tienen que viajar a través de las partículas interconectadas y, los huecos solo tienen que difundirse hacia la superficie de la partícula para reaccionar con la especie redox en solución, de esta manera se realiza la separación de cargas dentro de estos electrodos [9]. En la Figura 4 se ilustra el modelo asumido para la separación y el transporte de los portadores de cargas generados dentro de la película semiconductor nanoestructurada.

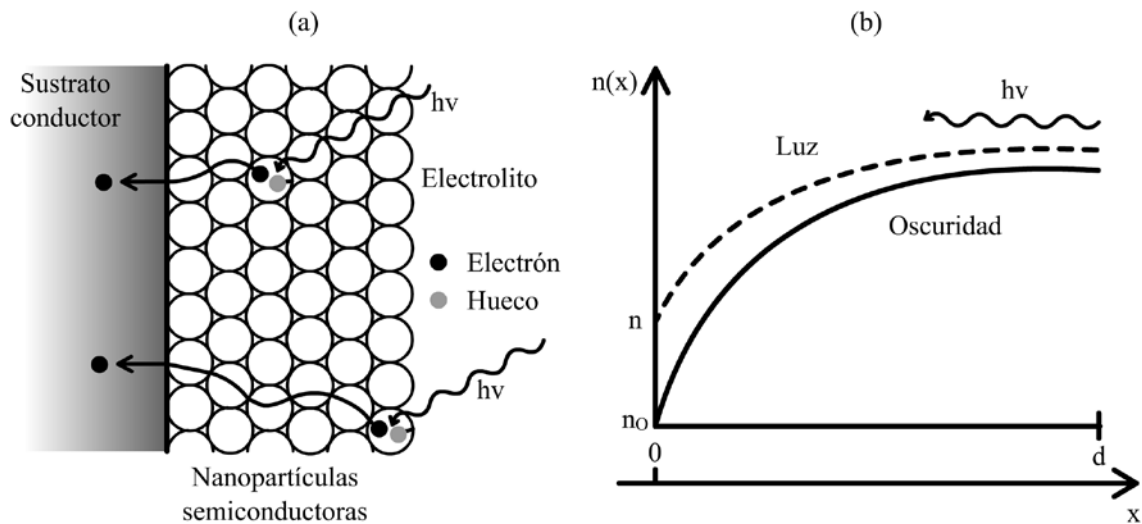


Figura 4. (a) Modelo de separación y transporte de las especies e^-_{BC} y h^+_{BV} fotogeneradas y (b) Perfil de concentración de electrones en una película nanoestructurada durante la iluminación [9].

Debido a que el electrolito está en contacto con todas las partículas individuales, cuando la iluminación produce un par electrón-hueco en cada una de las partículas, el hueco es transferido al electrolito, el otro portador (los electrones) puede crear un gradiente de potencial entre las partículas y el sustrato conductor, Figura 4 (b). En este gradiente los electrones pueden ser transportados a través de las partículas hacia el contacto con el

sustrato conductor, donde son transportados como una corriente hacia el cátodo (contraelectrodo). Es de notar que el hueco fotogenerado siempre tiene que viajar por el camino más corto (\sim el radio de la partícula) antes de alcanzar la interfase semiconductor/electrolito, sin importar el lugar donde el par electrón hueco es creado. Sin embargo, la probabilidad de que el electrón se recombine será dependiente de la distancia entre las partículas fotoexcitadas y el soporte conductor. Por tanto, la separación de cargas no depende de la incorporación de un campo eléctrico, por el contrario es principalmente determinada por la cinética de transferencia de carga en la interfase semiconductor/electrolito [9].

Otra diferencia con los electrodos convencionales es la presencia de estados superficiales, la cual es crítica debido a la alta área de contacto entre el semiconductor y el electrolito. La sola existencia de la superficie introduce estados localizados o estados superficiales intrínsecos. Algunos de estos estados localizados tienen energías dentro de la banda prohibida, lo cual refleja el debilitamiento de las uniones con respecto al seno del sólido. Además, la superficie puede presentar defectos, impurezas o especies adsorbidas que también introducen estados localizados o estados superficiales extrínsecos. Sólo los estados superficiales con energías dentro del gap influyen sobre las propiedades eléctricas y catalíticas del material; pueden ser centros de recombinación, reduciendo el camino libre medio de e^-_{BC} y h^+_{BV} ; o pueden actuar como trampas de portadores, modificando la distribución de potencial en la superficie [8].

Entonces la generación y el transporte de los e^-_{BC} , fotogenerados en películas porosas constituidas por nanopartículas semiconductoras, implica diferentes pasos, tal y como ha sido propuesto por Bisquert *et al.* [10]. Como se ilustra en la Figura 5, cuando la película semiconductor es iluminada con energía suficientemente energética ($h\nu \geq E_g$), los electrones en la BV son excitados hasta la BC, generando los pares $e^-_{BC}-h^+_{BV}$ (*paso 1*). En semiconductores tipo n , los h^+_{BV} rápidamente viajan hacia la interface semiconductor/electrolito, oxidando alguna especie en la solución (*paso 2*). Sin embargo, también podría recombinarse con el e^-_{BC} , llevando a la generación de un excitón (*paso 3*). Por su parte, el e^-_{BC} puede difundir a través de la película (ver Figura 4) y ser colectado en el sustrato conductor sobre el cual está soportada la película (*paso 4*). Además, debido a que los estados superficiales presentan una energía menor que la BC, el e^-_{BC} puede ser atrapado en estados superficiales poco profundos presentes en el material, ocasionando un incremento del tiempo que tardan los e^-_{BC} en difundir a través de la película porosa hacia el sustrato conductor (*paso 5*), o puede caer en estados superficiales profundos, donde la liberación de estos e^-_{BC} puede llegar a ser muy lenta, dándole tiempo a que sea tomado por una especie en la solución (*paso 6*).

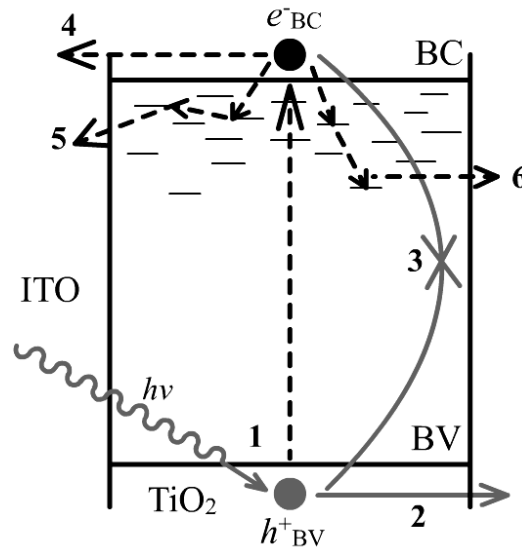


Figura 5. Esquema de la generación y el transporte de las especies en electrodos porosos [10]. *Paso 1:* absorción de luz y generación de pares $e^-_{BC}-h^+_{BV}$; *paso 2:* transporte de los h^+_{BV} a la interfase semiconductor/electrolito, y reacción con especies en solución; *paso 3:* recombinación; *paso 4:* difusión de los e^-_{BC} hacia el sustrato conductor; *paso 5:* atrapamiento y liberación de los e^-_{BC} en estados superficiales poco profundos; *paso 6:* atrapamiento de los e^-_{BC} en estados superficiales profundos, y reacción con especies en solución.

Sin embargo, hay que tener siempre presente el hecho de que las diferentes propiedades de los electrodos semiconductores pueden verse considerablemente comprometidas por el procedimiento de preparación de los mismos, por ello debemos conocer las diferentes técnicas que se han empleado y las actualmente empleadas para tal fin.

1.2 Métodos de fabricación de electrodos semiconductores

Para el empleo de los semiconductores en celdas fotoelectroquímicas de conversión de energía solar es necesaria la preparación de los electrodos. En los primeros trabajos realizados en el área de fotoelectroquímica de semiconductores, los electrodos empleados eran monocristalinos, los cuales en general son modelos excelentes para estudiar los efectos sobre materiales semiconductores [7]. Sin embargo, su potencial aplicación se ve limitada por su elevado costo, lo que llevó en primeras instancias a optar por electrodos policristalinos (películas) [11], los cuales se comportan de forma similar a los monocristalinos pero su procedimiento de fabricación es mucho más asequible. La producción de estas películas, por ejemplo de los de TiO₂, puede llevarse a cabo mediante diferentes métodos, incluyendo la oxidación anódica de láminas de titanio, la oxidación térmica de laminas de titanio, rociado reactivo (reactive sputtering), deposición química de vapor (chemical vapor deposition), pirólisis de TiCl₄, entre otros [12].

Con la aparición de los materiales nanoestructurados, los cuales son muy llamativos por su alta actividad, ha aparecido una nueva gama de técnicas para la preparación de electrodos como son: Dip Coating [13], Spin Coating [14], Slip Coating [15], Magnetron Sputtering [16], Deposición Electroforética [17], el método del Dr. Blade [18], entre otras [19]. La gran variedad de métodos de producción resulta en varias películas que presentan diferentes propiedades y eficiencias.

Antes de seleccionar alguna técnica de las ya disponibles, hay que tener en cuenta los siguientes aspectos relevantes de las películas nanoestructuradas para aplicaciones en diferentes tipos de celdas fotoelectroquímicas: (i) El área superficial expuesta a la solución, que es mucho más baja que en el caso de suspensiones, debe garantizar la generación de altas corrientes; (ii) Debe conseguirse una muy buena adherencia del semiconductor nanoparticulado al soporte y entre las partículas mismas, con el fin de disminuir la resistencia al paso de corriente a través del electrodo, y (iii) La estabilidad de la película debe ser adecuada como para mantener altas densidades de corriente durante largos tiempos de operación.

Debido a que en el presente trabajo de investigación se contempla únicamente la deposición electroforética, como técnica para la preparación de las películas a partir de los materiales ya mencionados, a continuación se presenta un breve resumen de esta técnica, la influencia de las diferentes variables sobre las películas obtenidas, y las aplicaciones que ha tenido esta técnica en la fotoelectroquímica.

1.3 Deposición electroforética (EPD)

La técnica de deposición electroforética tiene un amplio rango de aplicaciones novedosas en el procesamiento de materiales cerámicos avanzados y en los recubrimientos, recientemente ha ganado gran interés tanto en el ámbito académico como en el industrial debido a su alta versatilidad para el empleo de diferentes materiales y sus combinaciones, y a su bajo costo, ya que se requieren aparatos simples para su práctica. La deposición electroforética es conocida desde 1808 cuando el científico ruso Ruess observó que un campo eléctrico inducía el movimiento de partículas de arcilla en agua. Sin embargo, su primer uso práctico le fue dado en 1927 por el científico indio Harsanyi, en la deposición de partículas de torio y tungsteno sobre un cátodo de platino [20].

La deposición electroforética es un proceso coloidal donde los cuerpos cerámicos son formados directamente a partir de una suspensión estable con la aplicación de un campo eléctrico de corriente directa (DC). El proceso es esquemáticamente mostrado en la Figura 6. El campo eléctrico provoca el movimiento de las partículas cargadas hacia el electrodo con carga opuesta, donde las partículas son depositadas para formar la película.

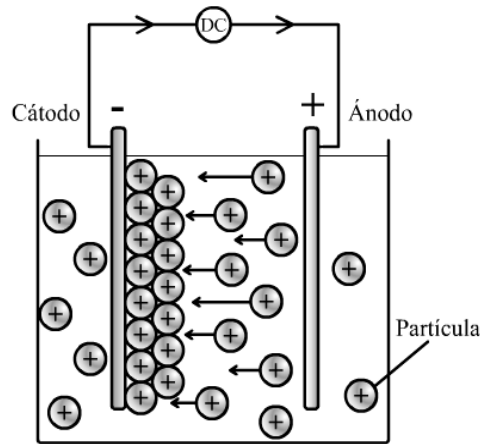


Figura 6. Ilustración del proceso de deposición electroforética, el caso presentado es una deposición electroforética catódica.

Puede presentarse dos tipos de deposición electroforética dependiendo sobre que electrodo ocurre la deposición. Cuando las partículas presentan un exceso de carga positiva, la deposición sucede sobre el cátodo y el proceso es conocido como deposición electroforética catódica. La deposición de partículas con exceso de carga negativa, sobre el electrodo positivo (ánodo), es conocido como deposición electroforética anódica. Si la superficie de la partícula es modificada de forma apropiada (manipulando su exceso de carga superficial, cantidad y magnitud), cualquiera de estas dos formas de deposición es posible.

De forma general se puede decir que la técnica de EPD es una combinación de dos tipos de procesos: La electroforesis, que es el movimiento de las partículas cargadas bajo la influencia de un campo eléctrico, y la deposición, que es la coagulación de las partículas en una masa densa [21].

1.3.1 Mecanismo de deposición electroforética. Se han propuestos diferentes mecanismos para la deposición electroforética con el fin de intentar explicar el fenómeno. Sin embargo, el mecanismo con mayor aceptación es el presentado por Sarkar y Nicholson [22], el cual es brevemente discutido a continuación y se encuentra esquematizado en la Figura 7.

Como se muestra en la Figura 7, cuando un sistema partícula/doble capa (liósfera) cargado positivamente $[(M-OH_2)^+-X^-]$ se mueve hacia el cátodo en una celda EPD, la dinámica del fluido y el potencial aplicado distorsionan la doble capa generada, adelgazándola delante de y engrosándola detrás de la partícula, es decir que el potencial zeta varía con la posición (mayor para el hemisferio delantero de la partícula y menor para el trasero). Los contra-iones (aniones en la doble capa) en la “cola” tienden a reaccionar con los cationes acompañantes, que también son atraídos hacia el electrodo, debido al campo eléctrico, y están presentes en altas concentraciones alrededor de las partículas.

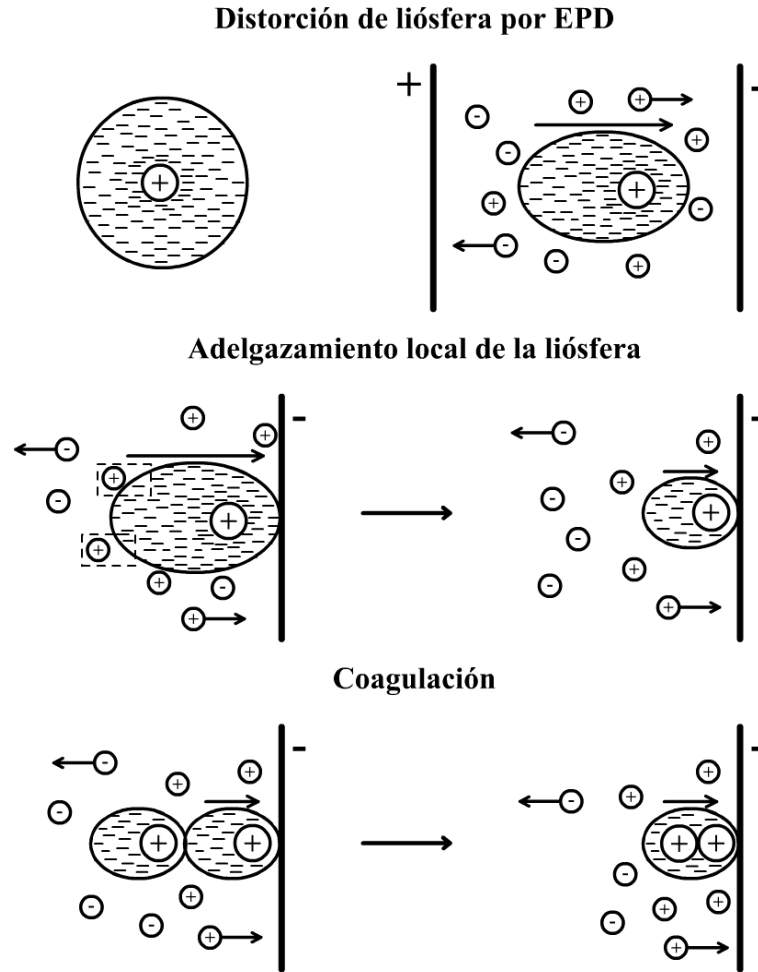


Figura 7. Esquema del mecanismo de deposición por distorsión y adelgazamiento de la doble capa eléctrica [22].

El anión X^- en la liósfera ($[(M-OH_2)^+ - X^-]$) proviene de la reacción de disociación $YX \leftrightarrow Y^+ + X^-$ (donde Y^+ puede ser H^+ o cualquier otro catión, y X^- puede ser OH^- o cualquier otro anión). En el seno de la suspensión, la constante de equilibrio (K) para esta disociación a una temperatura dada, es $K = \frac{[Y^+][X^-]}{[YX]}$, donde $[]$ indica concentración. Debido a que $[Y^+]$ incrementa notoriamente sobre el cátodo y debido a que K debe mantenerse constante, $[YX]$ debe incrementar y/o $[X^-]$ disminuir.

Por tanto, los contra-iones que no están fuertemente unidos a la superficie reaccionan con los cationes produciendo YX , el cual difunde hacia el seno de la suspensión debido a un gradiente de concentración. Como resultado de esta reacción, la doble capa alrededor de la “cola” de la partícula se adelgaza a tal punto que la próxima partícula (que tiene una doble capa delgada en el hemisferio delantero) puede acercarse tanto a la otra partícula que las fuerzas atractivas dominan, resultando en la coagulación/deposición sobre el electrodo.

1.3.2 Factores que influyen en la EPD. El mecanismo de EPD involucra partículas cargadas en una suspensión que son depositadas sobre un electrodo bajo la influencia de un

campo eléctrico. Dos grupos de parámetros determinan las características de este proceso: (i) relacionados a la suspensión, y (ii) relacionados al proceso, incluyendo los parámetros físicos tales como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (relación voltaje/intensidad, tiempo de deposición, etc.) [23].

i. Parámetros relacionados a la suspensión: Con respecto a las propiedades de la suspensión, muchos parámetros tienen que ser considerados, tales como la naturaleza fisicoquímica de las partículas y el medio líquido, las propiedades superficiales de los polvos, y la influencia del tipo y concentración de aditivos, principalmente surfactantes.

Tamaño de partícula. Aunque no hay reglas generales para especificar el tamaño de partícula apropiado para la deposición electroforética, se ha reportado un rango entre 1-20 μm donde se pueden obtener buenos depósitos para una variedad de materiales cerámicos. Pero esto no necesariamente quiere decir que la deposición de partículas por fuera de este rango de tamaños no sea posible. Recientemente, con el creciente interés en materiales nanoestructurados, la técnica EPD está siendo muy empleada en el ensamblaje de nanopartículas. Lo importante es que las partículas permanezcan completamente dispersas y estables para que la deposición sea homogénea.

Constante dieléctrica del líquido. Cuando el solvente presenta una constante dieléctrica muy baja la deposición falla debido al deficiente poder disociativo. Por otra parte con altas constante dieléctricas, la elevada concentración de iones en el líquido reduce el tamaño de la doble capa y consecuentemente la movilidad electroforética, por tal motivo la concentración iónica del líquido debe mantenerse baja. Se han reportado buenos resultados para el proceso de EPD para valores de constantes dieléctricas entre 12-25.

Conductividad de la suspensión. Éste es un factor clave que debe tomarse en cuenta ya que si la suspensión es muy conductiva el movimiento de las partículas será muy lento, y si la suspensión es muy resistiva pierden estabilidad. Existe un rango de valores para los cuales el depósito es formado, lo cual es función de la dosificación del dispersante y de la temperatura de la suspensión. Sin embargo, esta región difiere según el sistema con el cual se está trabajando.

Viscosidad de la suspensión. En el proceso EPD el porcentaje de sólidos en suspensión es muy bajo y la viscosidad no puede ser usada para evaluar el estado de dispersión. Sin embargo, es recomendable que la viscosidad del solvente, empleado para formar la suspensión, sea baja para que permita la movilidad de las partículas en suspensión durante la deposición electroforética.

Potencial Zeta. El potencial zeta de las partículas en suspensión es un factor clave en el proceso de deposición electroforética, por tal motivo es imperativo que las partículas suspendidas tengan valores de carga superficial elevados y uniformes. El potencial zeta

juega un rol muy importante en: (i) La estabilización de la suspensión, ya que éste determina la intensidad de interacción repulsiva entre las partículas, (ii) La dirección y la velocidad de migración de las partículas durante la EPD, y (iii) La densidad del depósito crudo. La estabilidad del sistema depende de la interacción individual entre las partículas en suspensión. Dos mecanismos que afectan esta interacción, son debidos el uno a las fuerzas electrostáticas (de repulsión) y el otro a las fuerzas de Van der Waals (de atracción). La probabilidad de coagulación de un sistema disperso depende de la energía de interacción resultante de estas fuerzas. Una elevada repulsión electrostática debido a la carga de las partículas es necesaria para evitar la aglomeración. La carga de las partículas también afecta la densidad de la película cruda, ya que durante la formación del depósito éstas se acercan la una a la otra, incrementando la fuerza de interacción entre ellas y si la carga de la partícula es baja, éstas podrían coagularse incluso para distancias interpartículas grandes llevando a un depósito poroso e inestable; por el contrario, si las partículas tienen una alta carga superficial durante la deposición éstas se repelen, ocupando posiciones que llevan a una alta densidad de empaquetamiento de partículas mejorando notoriamente su estabilidad.

Estabilidad de la suspensión. La estabilidad de la suspensión es caracterizada por la velocidad de sedimentación y la tendencia a sufrir o evitar la floculación. Las suspensiones estables no muestran tendencia a flocular, la sedimentación es lenta y forman depósitos densos y fuertemente adherentes durante la EPD; mientras que las suspensiones con tendencia a flocular se sedimentan fácilmente y forman depósitos de baja densidad y débilmente adheridos. En la búsqueda de parámetros físicos/químicos que caractericen la suspensión de tal forma que se pueda llegar a predecir la estabilidad de la suspensión y su habilidad para la deposición electroforética, muchos investigadores han optado por el potencial zeta o la movilidad electroforética.

Concentración de sólidos en suspensión. La fracción en volumen del sólido en suspensión juega un rol muy importante, particularmente para EPD de multicomponentes. En algunos casos, aunque cada partícula tenga el mismo signo de carga superficial, éstas pueden depositarse a diferentes velocidades dependiendo de la fracción en volumen de los sólidos en la suspensión. Si la fracción en volumen de los sólidos es alta, los polvos se depositarán a la misma velocidad. Si por lo contrario, la fracción en volumen de los sólidos es baja, las partículas se depositarán a velocidades proporcionales a su movilidad electroforética individual.

ii. Parámetros relacionados al proceso. Una vez los parámetros relacionados con la suspensión han sido fijados, los parámetros de proceso pueden ser alterados convenientemente para alcanzar la deposición requerida. Como se discutirá a continuación, los parámetros más influyentes sobre la deposición electroforética son los parámetros de

proceso tales como el voltaje aplicado, el tiempo de deposición y la conductividad del sustrato.

Efecto del tiempo de deposición. Dependiendo del tipo de EPD que se esté empleando, este factor afecta la cantidad depositada. Para EPD a voltaje constante esta dependencia es lineal durante las primeras etapas de la deposición y posteriormente disminuye a medida que se incrementa el espesor del depósito. Para EPD a corriente constante la cantidad depositada incrementa linealmente con el tiempo.

Voltaje aplicado. Normalmente la cantidad de depósito incrementa con el incremento en el voltaje aplicado, sin embargo, aunque los polvos puedan ser depositados más rápidamente, si se emplean voltajes muy elevados la calidad del depósito puede verse comprometida, por lo tanto no solo afecta la velocidad de deposición sino que también la morfología de la película resultante. Debido a que la formación de la película incluye fenómenos cinéticos, la velocidad de acumulación de las partículas influye su empaquetamiento en el recubrimiento. Para campos eléctricos altos, que pueden causar turbulencia en la suspensión, el recubrimiento puede ser disturbado por el flujo del medio que lo rodea, incluso durante su deposición. Además, cuando las partículas pueden moverse tan rápido que ellas no tienen suficiente tiempo para ubicarse en sus mejores posiciones para formar una estructura compacta.

Conductividad del sustrato. La uniformidad y conductividad del sustrato (electrodo sobre el cual se hace la deposición) es un parámetro crítico para la calidad del depósito de la película cruda obtenida por EPD. Los sustratos no conductores llevan a películas crudas poco homogéneas y a bajas velocidades de deposición, obligando al empleo de elevados voltajes.

De los anteriores comentarios es evidente que: la cinética de la EPD y la calidad del depósito formado, dependen de un gran número de parámetros, por tal motivo es necesario tener un control riguroso de estos parámetros individuales durante la deposición electroforética. Sin embargo, muchos de ellos están relacionados entre sí.

1.3.3 La deposición electroforética en la fotoelectroquímica. En cuanto a la aplicación de esta técnica a la preparación de películas semiconductoras fotoactivas no se encuentran muchos registros en la literatura, comparado con las demás técnicas que han sido empleadas. Además, ninguno de ellos ha llevado a cabo un estudio concreto de los efectos de los diferentes parámetros (relacionados a la suspensión o de proceso) sobre la actividad de la película. Sin embargo, si es evidente un creciente interés, en los últimos años, en la aplicación de ésta para la preparación de electrodos para celdas fotoelectroquímicas, lo que es debido a su relativo bajo costo y a la reproducibilidad de los

resultados, que es permitido gracias al control de las variables de proceso como los son el voltaje y el tiempo de deposición.

Entre los primeros trabajos en emplear la técnica de EPD para la preparación de películas semiconductoras fotoactivas se encuentra el de Fernández *et al.* [24] quienes tenían como objetivo para su investigación el estudio de diferentes soportes para el fotocatalizador TiO₂ Degüsa P-25. La técnica de deposición electroforética fue empleada para soportar este material sobre una lámina de acero inoxidable y para los otros dos sustratos (cuarzo y vidrio) se empleó la técnica de dip coating. Aunque se obtuvo una película con actividad comparable a la obtenida sobre vidrio, fue difícil asegurar, a partir de los resultados obtenidos, con cuál de las dos técnicas se obtenía el depósito con mayor fotoactividad.

Byrne *et al.* [25] realizaron un trabajo similar, pero sobre los cuatro soportes empleados (acero inoxidable, Ti-4V-6Al, Titanio y vidrio recubierto con óxido de estaño) obtuvieron la película semiconductora por deposición electroforética y por rociado (*spray coating*). La fotoactividad de estos recubrimientos fue evaluada en la oxidación de fenol. Los resultados confirmaron que se obtienen mayores velocidades de oxidación fotocatalítica con los recubrimientos obtenidos por EPD, en comparación con los obtenidos por la otra técnica. Además, resaltan el hecho de que se requieren equipos de más bajo costo, y de más fácil manejo, para la obtención de resultados reproducibles por la técnica de EPD.

Cabe destacar que en las dos anteriores aplicaciones se depositó el TiO₂ para ser empleado como fotocatalizador soportado para la degradación de algún compuesto orgánico, pero la EPD también ha sido empleada para la obtención de electrodos útiles en celdas fotoelectroquímicas [26].

Morand *et al.* [27] prepararon películas de TiO₂ Degussa P-25 sobre vidrios conductores (FTO, dióxido de estaño dopado con fluor) empleando agua destilada, ligeramente acidulada (con burbujeo de CO₂) como único solvente. La evaluación fotoelectroquímica de películas obtenidas se pudo realizar incluso sin la etapa de sinterización. Sin embargo, se mostró que esta etapa es necesaria para alcanzar mayor eficiencia en la conversión de luz a corriente, debido a que se logra un mayor contacto entre las partículas, disminuyéndose la resistencia al paso de la corriente dentro del electrodo. Adicionalmente se evaluó la influencia de diferentes agentes donores de electrones, o agentes reductores, sobre el desempeño fotoelectroquímico del semiconductor; el ácido fórmico y el metanol mostraron ser los más efectivos.

Aprovechando que la EPD permite la preparación de electrodos porosos de TiO₂ con alta calidad y reproducibilidad, Tirosh *et al.* [28] y Ofir *et al.* [29-30] han estudiado la

influencia del ordenamiento de las partículas de TiO_2 y de la porosidad de la película formada, respectivamente, sobre la difusión de los electrones a través de la matriz porosa de TiO_2 . Tirosh *et al.* [28] controlaron el nivel de ordenamiento de las partículas de TiO_2 en el electrodo, variando la temperatura de la suspensión durante la EPD en el intervalo comprendido entre -25°C hasta 65°C , encontrando que a 0°C se presenta el mayor ordenamiento de las partículas de TiO_2 , especialmente las de Anatasa; además, encontraron que el coeficiente de difusión se incrementa conforme la película es más ordenada. Cuando la porosidad de las películas fue controlada variando la presión aplicada después de la EPD [29-30], encontraron que el coeficiente de difusión de los electrones incrementa con la fracción de partículas presentes en la película.

El desarrollo de celdas solares flexibles ha llevado a diferentes investigadores a buscar técnicas de preparación de electrodos que no requieran de la etapa de sinterización para la obtención de una película estable, lo que ha llevado a plantear la EPD como una alternativa para dar solución a este problema. Miyasaka *et al.* [31-32] han reportado el empleo de esta técnica para la preparación de las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con porfirinas de rutenio, sobre ITO/PET (Poli etilen tereftalato, PET, recubierto con una película conductora de óxido de indio y estaño, ITO), con una etapa posterior de sinterización a baja temperatura (150°C) para permitir un mayor contacto entre las partículas. Con los electrodos preparados se alcanzaron eficiencias de conversión de energía solar de hasta 4.3%. Murakami *et al.* [33] depositaron sobre la película de TiO_2 , obtenida por EPD, una capa de TiO_2 por medio de la técnica de deposición química de vapor (CVD) con un tratamiento posterior con luz UV de baja longitud de onda (254 nm), lo que los llevó a obtener celdas solares con eficiencias de 3.8%. En otro trabajo, Yum *et al.* [34] también emplearon la técnica de deposición electroforética pero seguida de una compresión a 200 bares durante 3 minutos, y aunque solo alcanzaron eficiencias de 1.66%, en su estudio mostraron que es posible controlar la fotocorriente generada por la celda solar por medio de los parámetros de operación durante la preparación del electrodo semiconductor, ya que estos permiten el control de la porosidad de la película obtenida. Grinis *et al.* [35], encontraron que combinando deposición electroforética en diferentes etapas, compresión y sinterización, se pueden conseguir electrodos de TiO_2 con altos rendimientos, hasta del 7.5%.

Además, la EPD también ha sido empleada para preparar celdas solares fotoelectroquímicas constituidas de TiO_2 y fullerenos [36], o de SnO_2 y nanopartículas de oro modificadas con porfirinas [37], contribuyendo no sólo a la deposición del semiconductor, TiO_2 y SnO_2 , sino que también a la deposición del sensibilizador sobre la película semiconductor, fullerenos y nanopartículas de oro modificadas con porfirinas.

Estas investigaciones han mostrado buenos resultados, respaldando la gran aplicabilidad de esta técnica.

Los anteriores trabajos dejan en claro la aplicabilidad de la técnica de EPD en celdas fotoelectroquímicas. Sin embargo, ninguna de ellas ha comparado a ésta con las demás técnicas ampliamente usadas en la literatura. Waldner y Krýsa [38] compararon en su investigación cuatro técnicas distintas para la preparación de los electrodos (sedimentación, EPD, Dip coating e hidrólisis de TiCl_4) mediante la eficiencia de absorción de fotones. La película con mejor desempeño fue la obtenida empleando la técnica de EPD. Se evaluaron parámetros como el espesor de la película (obtenida a diferentes tiempos de deposición al mismo voltaje), el tipo de iluminación y el efecto del ácido oxálico como donador de electrones.

La investigación actual está encaminada en buscar mejores rendimientos, ya sea mediante la aplicación de nuevos materiales o con la modificación de los ya existentes. Entre los materiales más ampliamente utilizados para celdas fotoelectroquímicas está el TiO_2 , y una de sus modificaciones consiste en un tratamiento isotérmico para la obtención de nanotubos, empleando como materia prima TiO_2 nanoparticulado. La técnica de deposición electroforética ha sido empleada por Kim *et al.* [39] en la fabricación de celdas solares con nanotubos de TiO_2 empleando vidrios conductores de óxidos de estaño e indio (ITO), alcanzando rendimientos de aprovechamiento de energía solar de hasta 6.72 %, cuando la película es calcinada a 550 °C. Además, compararon esta celda con una construida con el mismo material pero por el método del Doctor Blade, la cual solo alcanzó una eficiencia de solo 0.65 %. Por otra parte, Park *et al.* [40] emplearon la técnica de EPD para preparar ánodos de nanotubos de TiO_2 modificados con trióxido de tungsteno, para la producción de hidrógeno en una celda fotoelectroquímica.

El politiofeno (PTh) es un polímero que exhibe propiedades semiconductoras tipo p y que presenta una brecha entre las bandas de 2.5 eV, haciéndolo atractivo para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas. La deposición electroforética de compuestos TiO_2/PTh ha sido realizada exitosamente por Vu *et al.* [41-42]. La preparación de esta película permitió la evaluación de su composición sobre su comportamiento fotoelectroquímico mediante las técnicas de voltamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Peralta-Hernandez *et al.* [43] agregaron partículas de carbono, en diferentes cantidades, a una suspensión de TiO_2 , para preparar un material compuesto de TiO_2/C sobre vidrios conductores ITO por medio de la técnica de deposición electroforética. La presencia de carbono llevó a un incremento en la actividad fotoelectroquímica del electrodo, pero con un incremento de la brecha entre las bandas, con respecto a electrodos de TiO_2 preparados bajo las mismas condiciones.

Películas de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ han sido preparadas por Cui *et al.* [44] mediante un procedimiento novedoso, que consiste en la deposición electroforética de nanopartículas de TiN, más una calcinación oxidativa del depósito obtenido. Las películas obtenidas de esta manera, presentan una respuesta fotoelectroquímica eficiente con luz visible.

Con el objetivo de caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas de nuevos materiales semiconductores que absorben luz en el rango visible, Alperson *et al.* [45] prepararon películas de WS_2 y SnS_2 por medio de la EPD sobre vidrios conductores y laminas de oro. Las películas fueron caracterizadas por medio de espectroscopia de fotocorriente, encontrándose una baja eficiencia en la generación de corriente en el rango visible, lo que fue atribuido a problemas de transferencia de carga a través de la película semiconductora y en la interface semiconductor/soporte.

Koinuma *et al.* [46] emplearon la técnica de EPD para la preparación de películas de $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$, obtenido por la reacción en estado sólido, con el objetivo de evaluar su desempeño fotoelectroquímico, con el empleo de la voltamperometría y la espectroscopia de impedancia electroquímica. En general se obtuvieron buenos resultados, ya que la técnica de EPD permitió la preparación de películas estables para la aplicación de técnicas electroquímicas que permitieran la evaluación de este material. Se pudo evaluar el efecto de la longitud de onda de la luz, con que se irradiaba el electrodo, sobre la fotocorriente generada; y se determinó el potencial electroquímico de la banda de conducción en una solución 0.1 M de K_2SO_4 , con los resultados obtenidos de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Adicionalmente, la deposición electroforética también ha mostrado ser útil para la formación de películas de CuSe_2 [47] y de nanotubos de carbono [48], permitiendo la caracterización fotoelectroquímica de estos materiales.

Debido a que la EPD tiene diferentes variables de operación, tan solo con variar una de ellas se pueden obtener películas con diferente actividad. Esto ha motivado a diferentes investigadores para buscar las condiciones, durante la preparación de las películas, que lleven a obtener electrodos semiconductores con alto desempeño fotoelectroquímico. Waldner y Krýsa [38], Lana-Villarreal, *et al.* [49] y, Manriquez y Godínez [50] han estudiado el efecto del tiempo de deposición, aplicando un solo voltaje, sobre el desempeño de la película. Sus investigaciones han mostrado que al aumentar el tiempo de deposición no solo se incrementa el espesor de las películas, también se afecta la porosidad (densidad de la película cruda). Variando el voltaje y el tiempo de deposición, Yum *et al.* [34] y Lin [51], también modifican las propiedades morfológicas de la película y la actividad fotoelectroquímica de la misma; sus resultados revelan una interacción entre estas dos variables. Morand *et al.* [27] y Miyasaka *et al.* [28-29] variando la temperatura de sinterización o los tratamiento térmicos (sinterización, microondas y fotocurado),

respectivamente, efectuados sobre la película cruda que se obtiene por EPD, han mostrado que la etapa sinterización lleva a un incremento considerable de su actividad y que además es dependiente de la temperatura; los otros tratamiento, que buscan reemplazar la etapa de sinterización, a pesar que incrementan su actividad, no logran el incremento alcanzado con la etapa de sinterización.

Cabe resaltar que en la revisión bibliográfica que se ha llevado a cabo hasta esta etapa del proyecto, no se ha encontrado ningún estudio que evalúe el efecto de las variables de operación (tiempo de deposición, voltaje) sobre las propiedades de las película semiconductor y el desempeño fotoelectroquímico de la misma. Adicionalmente, debido a que uno de los objetivos trazados para la realización de este proyecto, es la deposición y caracterización electroquímica de películas de una nueva familia de materiales, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$); este trabajo se dividió en dos etapas, una inicial donde se estudió del efecto del tiempo y voltaje de deposición, sobre las propiedades y el desempeño fotoelectroquímico de un semiconductor tradicional (TiO_2 Degussa P-25), buscando las mejores condiciones que permitieran la realización de la segunda etapa, la deposición y caracterización de las películas de la nueva familia de materiales, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$).

1.4 Referencias

- [1] C. Kittel (1981) *Introducción a la física del estado sólido*, Reverté, Barcelona.
- [2] R.J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil Santos, A. Jiménez González, M.A. Blesa (2001) *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*, en: M.A. Blesa (Ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*. Digital Grafic, La Plata.
- [3] A.K. Vijh (1973) *Electrochemistry of Metals and Semiconductors*, Marcel Dekker, New York.
- [4] “El nivel de Fermi es el potencial electroquímico de los electrones en cada una de las fases, por ello para llegar al equilibrio estos dos potenciales tienen que ser iguales, lo que se traduce en el paso de electrones de una fase a otra, dependiendo del nivel de Fermi de cada una de ellas”. H. Reiss (1985) *J. Phys. Chem.* 89:3783.
- [5] A. Hagfeldt, M. Grätzel (1995) *Chem. Rev.* 95:49.
- [6] H.O. Finklea (1988) *Semiconductor electrodes*, Elsevier, New York.
- [7] K. Honda (2004) *J. Photochem. Photobiol. A.Chem.* 166:63.
- [8] D.F. Watson, G.J. Meyer (2005) *Annu. Rev. Phys. Chem.* 56:119.
- [9] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.-E. Lindquist (1994) *J. Phys. Chem.* 98:5552.
- [10] J. Bisquert, Q. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126:13550.
- [11] K.J. Hartig, N. Getoff, G. Nauer (1983) *J. Hydrogen Energy* 8:603.
- [12] K.J. Hartig, N. Getoff (1986) *Int. J. Hydrogen Energy* 11:773.
- [13] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki (1998) *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13:691.
- [14] R.A. Zoppi, N.H. Ribeiro-Mortean (2000) *Quim. Nova* 23:727.
- [15] B.E. Yoldas (1997) *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1:65.
- [16] T. Lindaren, J.M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, S.-E. Lindquist, (2003) *J. Phys. Chem. B* 107:5709.
- [17] K. Kanamura, J. Hamagami (2004) *Solid State Ionics* 172:303.

- [18] H. Santa-Nokki, J. Kallioinen, T. Kololuoma, V. Tuboltsev, J. Tommola (2006) *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 182:187.
- [19] H. Schmidt, M. Mennig, Wet coating technologies for glass, <http://www.solgel.com/index.asp>
- [20] I. Zhitomirsky (2002) *Adv. Colloid Interface Sci.* 97:279.
- [21] O.O. Van der Biest, L.J. Vandeperre (1999) *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29:327.
- [22] P. Sarkar, P.S. Nicholson (1996) *J. Am. Ceram. Soc.* 86:1987.
- [23] L. Besra, M. Liu (2007) *Prog. Mater. Sci.* 52:1.
- [24] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipse, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou (1995) *Appl. Catal. B* 7:49.
- [25] J.A. Byrne, B.R. Eggins, N.M.D. Brown, B. McKinney, M. Rouse (1998) *Appl. Catal. B* 17:25.
- [26] B. Alperson, M. Homyonfer, R. Tenne (1999) *J. Electroanal. Chem.* 43:186.
- [27] R. Morand, C. Lopez, M. Koudelka-Hep, P. Kedzierzawski, J. Augustynski (2002) *J. Phys. Chem. B* 106:7218.
- [28] S. Tirosh, T. Dittrich, A. Ofir, L. Grinis, A. Zaban (2006) *J. Phys. Chem. B* 110:16165.
- [29] A. Ofir, S. Tirosh, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich (2006) *Appl. Phys. Lett.* 88:182110.
- [30] A. Ofir, S. Dor, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich, J. Bisquert (2008) 128:703.
- [31] T. Miyasaka, Y. Kijitori, T.N. Murakami, M. Kimura, S. Uegusa (2002) *Chem. Lett.* 31:1250.
- [32] T. Miyasaka, Y. Kijitori (2004) *J. Electrochem. Soc.* 151:A1767.
- [33] T.N. Murakami, Y. Kijitori, N. Kawashima, T. Miyasaka (2004) *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 164:187.
- [34] J.-H. Yum, S.-S. Kim, D.-Y. Kim, Y.-E. Sung (2005) *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 173:1.
- [35] L. Grinis, S. Dor, A. Ofir, A. Zaban (2008) *J. Photochem. Photobiol. A* 198:52.
- [36] H. Imahori, A. Fujimoto, S. Kang, H. Hotta, K. Toshida, T. Umeyama, Y. Matano, S. Isoda (2006) *Tetrahedron* 62:1955.
- [37] T. Hasobe, S. Hattori, P.V. Kamat, S. Fukuzumi (2006) *Tetrahedron* 62:1937.
- [38] G. Waldner, J. Krýsa (2005) *Electrochim. Acta* 50:4498.
- [39] G.-S. Kim, H.-K. Seo, V.P. Godble, Y.-S. Kim, O.-B. Yang, H.-S. Shin (2006) *Electrochem. Commun.* 8:961.
- [40] J.H. Park, O.O. Perk, S. Kim (2006) *Appl. Phys. Lett.* 89:163106.
- [41] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, U. Rammelt, W. Plieth, J. Pflieger (2005) *React. Funct. Polym.* 65:69.
- [42] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt, W. Plieth (2005) *Electrochim. Acta* 51:1117.
- [43] J.M. Peralta-Hernández, J. Manríquez, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godínez (2007) *J. Hazardous Mater.* 147:588.
- [44] X. Cui, M. Ma, W. Zhang, Y. Yang, Z. Zhang (2008) *Electrochem. Commun.* 10:367.
- [45] B. Alperson, M. Homyonfer, R. Tenne (1999) *J. Electroanal. Chem.* 473:186.
- [46] M. Koinuma, H. Seki, Y. Matsumoto (2002) *J. Electroanal. Chem.* 531-81.
- [47] C.-Z. Li, W.-B. Choi, C.-H. Chuang (2008) *Electrochim. Acta* 54:821.
- [48] M.F. Sharin, Z. Zainal (2007) *Malaysian J. Anal. Sci.* 11:324
- [49] T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, I. Mora-Seró, P. Salvador (2005) *J. Phys. Chem. B* 109:10355.
- [50] J. Manriquez, L.A. Godínez (2005) *Thin Solid Films* 515:3402.
- [51] C.K. Lin, T.J. Yang, Y.C. Feng, T.T. Tsung, C.Y. Su (2006) *Surf. Coatings Technol.* 200:3184.

CAPÍTULO 2.

Caracterización electroquímica de películas anódicas de Ti

Resumen

En el presente capítulo se estudia el crecimiento de películas anódicas en la interfase Ti/0.1 M NaOH y su caracterización electroquímica, mostrando la existencia de cambios estructurales del óxido formado, desde TiO hasta el TiO₂. La ocurrencia de estas transformaciones con el potencial de formación de la película, no afectó la cinética de crecimiento de la película pasiva, pero sí las propiedades resistivas de ésta. La variación de la densidad de donadores y el potencial de banda plana, con el potencial de formación, se atribuyó a estas transformaciones estructurales; siendo el potencial de banda plana, una propiedad mucho más sensible a este tipo de transformaciones.

2.1 Introducción

El Titanio y sus aleaciones son de gran interés para las industrias espacial, química y biomédica, debido a su alta resistencia a la corrosión en aire, en medios acuosos y biológicos, la cual es debida a la delgada, compacta y adherente capa de óxido formada sobre el metal [1-3]. Además, este óxido formado sobre el Ti, ha mostrado tener una buena actividad, tanto electrocatalítica [4], como fotoelectroquímica [5-7]. Así mismo, ha sido objeto de estudio en diferentes investigaciones, donde es usado como fotoánodo en celdas empleadas para: la conversión de energía solar a eléctrica [5], la eliminación fotoelectrocatalítica de contaminantes [6] y, la producción de hidrógeno [7]. La estabilidad y la reactividad del óxido formado, que determinarán la utilidad de la película en las aplicaciones anteriormente citadas, son función de sus propiedades fisicoquímicas y semiconductoras; esta última, está relacionada íntimamente con la reactividad electroquímica de la película de óxido y, las reacciones que pueden ocurrir sobre la superficie de éste [8].

Diferentes trabajos han concluido que las propiedades semiconductoras de las películas de óxido de Ti son función del método y procedimiento de preparación. Es generalmente aceptado, que cuando estas películas son formadas por la anodización de un sustrato de Ti, presentan características de un semiconductor *tipo n*, causado por una alta concentración de vacancias de oxígeno y la presencia de defectos Ti³⁺ [8], las cuales son especies donadoras de electrones. La presencia de vacancias de oxígeno es atribuida al procedimiento empleado para el crecimiento de la película de óxido, y la presencia de Ti³⁺ es debida a que estas películas formadas anódicamente son mezclas de óxidos de titanio

con diferentes estado de oxidación, que según las distintas caracterizaciones realizadas, empleando la técnica de XPS, se considera que son TiO, Ti₂O₃ y TiO₂ en mayor proporción [9-10]. Aunque otros autores consideran la formación de óxidos con menor estado de oxidación [11-15], sólo el Ti₃O₅ ha sido encontrado por medio de la técnica de DRX [13-14], en este tipo de películas.

Debido a que las películas anódicas de Ti constituyen una base ampliamente estudiada, el empleo de éstas, para desarrollar una estrategia de caracterización electroquímica de óxidos metálicos, resulta bastante llamativa; por lo que a continuación, se presentará brevemente un estudio empleando únicamente técnicas electroquímicas, sobre el crecimiento potenciostático y, la caracterización de las propiedades resistivas y semiconductoras de la película de óxido crecido sobre el Ti.

2.2 Metodología experimental

Se empleó una barra de Ti (Alfa&Aesar), con una pureza de 99.95%, como electrodo de trabajo, la cual fue empotrada en teflón, dejando en su base un área circular expuesta de 0.32 cm². Antes de cualquier medición, el área expuesta del electrodo fue pulido con una lija de carburo de silicio grado 1200 y posteriormente con alúmina (0.05 μm) con una pulidora automática marca Buehler, modelo Minimet® 1000, hasta obtener una superficie espejo, después el electrodo fue enjuagado con agua milli Q (18.2 MΩ) y puesto dentro de un baño con ultrasonido durante 5 minutos y enjuagado nuevamente.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de Calomel saturado (SCE), acoplado a un capilar Luggin. Todos los potenciales reportados fueron medidos versus este electrodo. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito (99.999% Alfa Aesar). Como electrolito se utilizó una solución 0.1 M NaOH se preparada con agua milli-Q (18.2 MΩ) y NaOH en hojuelas (JT Baker) con una pureza de 97%.

Las pruebas de voltamperometría cíclica fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30). Los estudios de cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, E&GG,PAR, modelo 283; acoplado a un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260, para las medidas de impedancia. Los equipos fueron acoplados a un computador personal para el registro y almacenamiento de los resultados.

2.3 Resultados y discusión

2.3.1. Análisis de crecimiento de películas anódicas por voltamperometría cíclica. Con el fin de evaluar, el crecimiento de la película anódica y los procesos de reducción asociados a los óxidos formados en la zona pasiva del material, se aplicaron a la probeta de experimentación varios ciclos voltamperométricos, donde el potencial de inversión anódico, $E_{\lambda a}$, fue incrementado en cerca de 0.50 V, dentro de un intervalo de potenciales comprendido entre -0.18 V y 3.92 V vs. SCE. El límite inferior de potencial se mantuvo a un valor de -1.75 V. El barrido de potencial se llevo a cabo a una velocidad, v , de 20 mV/s.

En la Figura 8 se muestra el comportamiento voltamperométrico del electrodo de Ti. Inmediatamente después de entrar en contacto, con la solución 0.1 M NaOH, en el barrido de potencial continuo, Figura 8 (a-i), se observa que la corriente se incrementa muy rápidamente (P_1), al iniciar el barrido de potencial en dirección positiva; este incremento es atribuido a la oxidación del electrodo de Ti. Después se presenta una meseta de corriente, desde un potencial de aproximadamente -0.30 V hasta -0.90 V, debido a la formación de una película de óxido sobre la superficie del electrodo. En -0.90 V, se presenta un pequeño hombro de corriente (P_2), y a potenciales más positivos, la densidad de corriente es superior a la obtenida en la meseta anterior. Cuando se llega a un potencial cercano a 3.50 V, se presenta un incremento de la densidad de corriente, el cual continúa hasta que el límite superior anódico impuesto es alcanzado. En este potencial la dirección del barrido se invierte. En el barrido inverso, la corriente exhibe un comportamiento que es típico de los metales válvula, donde en una primera etapa hay una rápida disminución de la corriente, seguida de una disminución lenta hasta llegar a un valor cercano a cero. A potenciales más negativos de -0.77 V, se presenta una corriente de reducción que forma un pequeño pico (Pc_2) a -1.43 V, y posteriormente la corriente se incrementa debido a la reducción del medio (Figura 8 (a-i)).

Después de este experimento, y con la superficie del electrodo nuevamente pulida a espejo, se realizaron los diferentes ciclos; en el primero, Figura 8 (a-ii), se empieza desde -0.77 V con un barrido en dirección positiva, donde se presenta un pico agudo P_1 , que es atribuido a la oxidación de la superficie del Ti, al llegar a -0.18 V, la dirección del barrido de potencial es invertida y se observa que la densidad de corriente disminuye hasta un valor cercano a cero. Al continuar el barrido a potenciales más negativos que -0.77 V, se presenta una corriente de reducción y, el pico Pc_1 es formado, después del cual la corriente catódica se incrementa considerablemente por la reducción del medio, hasta -1.75 V; desde este potencial, cuando se invierte nuevamente el barrido, la densidad de corriente comienza a disminuir hasta un valor cercano a cero, y ésta no aumenta hasta que se supera el potencial del barrido anterior (-0.18 V), Figura 8 (a-iii), que es entonces cuando continúa la oxidación. Así sucesivamente de la misma forma, para los demás ciclos.

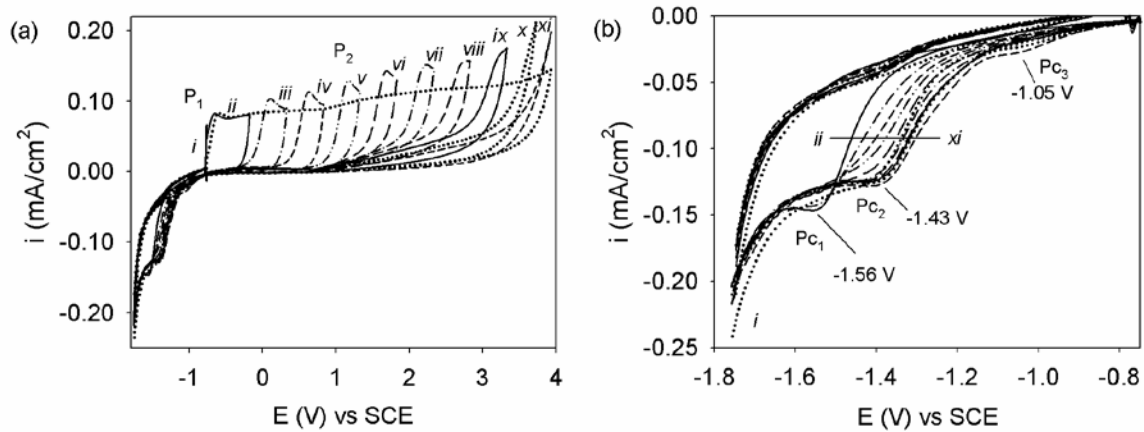


Figura 8. (a) Curvas de voltamperometría cíclica ($v = 20 \text{ mV/s}$) obtenidas para el electrodo de Ti, en una solución 0.1 M NaOH , con un límite inferior de potencial de -1.75 V , (i) en toda la zona pasiva, y a diferentes $E_{\lambda a}$ (V vs. SCE); (ii) 0.18 , (iii) 0.32 , (iv) 0.82 , (v) 1.32 , (vi) 1.82 , (vii) 2.32 , (viii) 2.82 , (ix) 3.32 , (x) 3.72 y (xi) 3.92 . (b) Ampliación de la zona de potenciales más negativos de -0.77 V , los potenciales de pico de reducción están indicados en la figura.

En la Figura 8 (b) se observa que durante el barrido inverso, se forman claramente tres picos catódicos (P_{c1} , P_{c2} y P_{c3}) que dependen del potencial de inversión positivo ($E_{\lambda a}$). El primer pico P_{c1} , a -1.56 V , sólo aparece cuando el $E_{\lambda a}$ es de -0.18 V y 0.32 V , Figura 8 (b, ii-iii). Cuando la oxidación del Ti se lleva a $E_{\lambda a}$ más positivos, el pico P_{c1} comienza a desplazarse hacia potenciales menos negativos, y un segundo pico, P_{c2} , es formado a -1.43 V , Figura 8 (b, iv-xi). El tercer pico, P_{c3} , a -1.05 V sólo aparece, cuando $E_{\lambda a}$ alcanza un valor de 3.92 V , Figura 8 (b-xi), potencial donde ocurre la reacción de evolución de oxígeno, vinculando este pico con la reducción del TiO_3 , que puede ser formado sobre la superficie de la película de óxido bajo estas condiciones [8, 16-17]. Esto indica que durante la formación de la película anódica sobre el Ti, en el intervalo de potenciales entre -0.77 V hasta 3.92 V , están ocurriendo diferentes transformaciones dentro de la película, las cuales son dependientes de $E_{\lambda a}$.

De los resultados de la caracterización voltamperométrica de las películas de óxido de titanio, se puede proponer que la estructura del óxido en la película anódica depende del potencial al que es formado. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el estudio voltamperométrico siempre involucra una competencia entre la velocidad de formación de especies en la interfase, y la velocidad de polarización del electrodo; por esta razón, algunos procesos de oxidación no pueden ser claramente identificados por este técnica. Por el contrario, cuando los estudios se llevan a cabo de forma potenciostática, como en el caso de la cronoamperometría, las condiciones energéticas son impuestas en el electrodo y la evolución de las especies químicas formadas sobre la superficie, puede ser monitoreada con el tiempo. Por tal motivo, en la siguiente sección, se presenta la caracterización electroquímica de la película durante las etapas tempranas del crecimiento potenciostático.

2.3.2. Crecimiento potencioestático de películas anódicas. El crecimiento de las películas se llevó a cabo de forma potencioestática a nueve diferentes potenciales de formación (E_f (V vs. SCE) = -0.18, 0.42, 0.67, 0.74, 0.80, 0.92, 1.17, 1.67 y 2.17), los cuales se encuentran dentro de la zona donde ocurre la transformación estructural en la película de óxido (Figura 8). Los cronoamperogramas obtenidos (Figura 9), a los diferentes E_f , presentan dos tendencias claras, para $E_f \leq 0.80$ V, las corrientes son bajas e incrementan con E_f , pero para $E_f \geq 0.92$ V, las corrientes son independientes de E_f . La densidad de corriente en estado estacionario, i_{ss} , exhibe claramente la presencia de estos dos comportamientos. El incremento paulatino, en dos órdenes de magnitud, del valor de i_{ss} muestra la evolución de las propiedades resistivas de la película con E_f , *Zona I*, hasta que finalmente, se llega a la región donde i_{ss} es constante, *Zona II*.

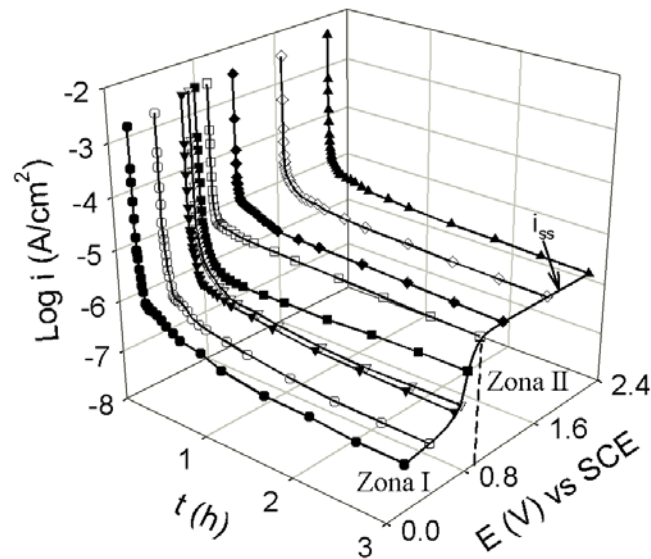


Figura 9. Variación de $\text{Log } i$ (A/cm^2) vs. t (h) obtenidos durante la formación potencioestática de la película anódica de Ti en 0.1 M NaOH, empleando diferentes E_f .

2.3.3. Crecimiento y Evaluación por EIS de las películas anódicas. Habitualmente las películas pasivas formadas sobre los metales válvula están constituidas por una capa compacta y otra capa porosa [3], donde esta última capa se forma por la reprecipitación de compuestos hidratados, los cuales son difícilmente detectados por técnicas como la voltamperometría y la cronoamperometría. Por lo anterior es de esperarse que sea en la capa compacta donde están ocurriendo las diferentes transformaciones estructurales, que ya fueron evidenciadas en la caracterización voltamperométrica. Puesto que la EIS es una técnica suficientemente sensible, capaz de detectar la presencia de esta capa porosa en la película de óxido formada [18], y además, separar la contribución que tiene cada capa, sobre las propiedades resistivas del óxido formado, es fundamental el estudio del crecimiento de las películas anódicas, utilizando la técnica de EIS.

Generalmente es aceptado que el estado estacionario se alcanza, durante la formación de la película, cuando la corriente se estabiliza y no varía con el tiempo. Por otra parte, Vázquez y González [18] han demostrado que la técnica de EIS es mucho más sensible para evaluar el estado estacionario en la formación de la película, que la cronoamperometría. Es por ello que para el estudio del crecimiento de la película se obtuvieron espectros de impedancia en el E_f , cada media hora, durante las 3 h en el que fue impuesto el potencial. La caracterización por impedancia se realizó con una amplitud de la perturbación sobre el E_f de ± 10 mV/s, y en un intervalo barrido de frecuencias de 100 kHz hasta 10 mHz. Los espectros de Nyquist de la película de óxido de Ti, obtenidos a diferentes tiempos (No presentados aquí), para las películas formadas a los diferentes E_f , son muy similares; mostrando que el estado estacionario es alcanzado a 1.5 horas de formación de la película.

En los espectros experimentales de EIS, nuevamente el comportamiento de las películas anódicas sigue dos tendencias. La primera para E_f menores a 0.92 V (Figuras 10 (a), (b) y (c)), en donde los espectros de Nyquist, figura 10 (a), presentan dos bucles; el que aparece a frecuencias intermedias, se mantiene constante e independiente con el E_f y; el que se presenta a frecuencias bajas, muestra una fuerte dependencia con E_f , disminuyendo su componente imaginaria con el aumento del E_f , hasta que finalmente el espectro toma la apariencia de un semicírculo achatado. En el diagrama de Bode de ángulo de fase, Figura 10 (b), este fenómeno se ve reflejado como una disminución en el ángulo de fase a bajas frecuencias y, en los diagramas de Bode de impedancia, Figuras 10 (c), este fenómeno lleva a una disminución monótonica en la impedancia del sistema. Una segunda tendencia, para $E_f \geq 0.92$ V (Figuras 10 (d), (e) y (f)), en donde los diagramas de Nyquist, Figura 10 (d), muestran que conforme se incrementa E_f , también lo hace su componente real, lo que se refleja como un ligero incremento de la impedancia del sistema en los diagramas de Bode para la impedancia, Figura 10 (f); a pesar de esto, los diagramas de Bode de ángulo de fase, Figura 10 (e), prácticamente permanecen constantes.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, es conveniente el empleo de un circuito equivalente que se ajuste en todo el intervalo de frecuencias.

2.3.3.1 Ajuste del circuito equivalente y análisis de los espectros de impedancia.

Para la selección del circuito equivalente, que permita simular los resultados obtenidos mediante EIS, se partió de un circuito con dos constantes de tiempo, por la presencia de los dos bucles. El circuito equivalente que se muestra en la Figura 11, similar al utilizado por M. Dolata *et al.* [19], es el que permite un buen ajuste ($\chi^2 \sim 10^{-4}$) a los diagramas de EIS experimentales, en todo el intervalo de frecuencias estudiado. En éste, R_s es la resistencia de la solución, R_C y CPE_C son la resistencia y el elemento de fase constante asociado a la capa compacta del óxido formado, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE_C} = 1/[(j\omega)^{n_C} Q_C]$,

n_C es una constante para compensar la no homogeneidad del sistema y, Q_C es la capacitancia asociada a la película compacta de óxido /Electrolito. R_P y CPE_P son la resistencia a través de la capa porosa y, el elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la capa porosa de la película, cuya impedancia está definida por $Z_{CPEP} = 1/[(j\omega)^{n_P} Q_P]$, de forma análoga se definen n_P y Q_P .

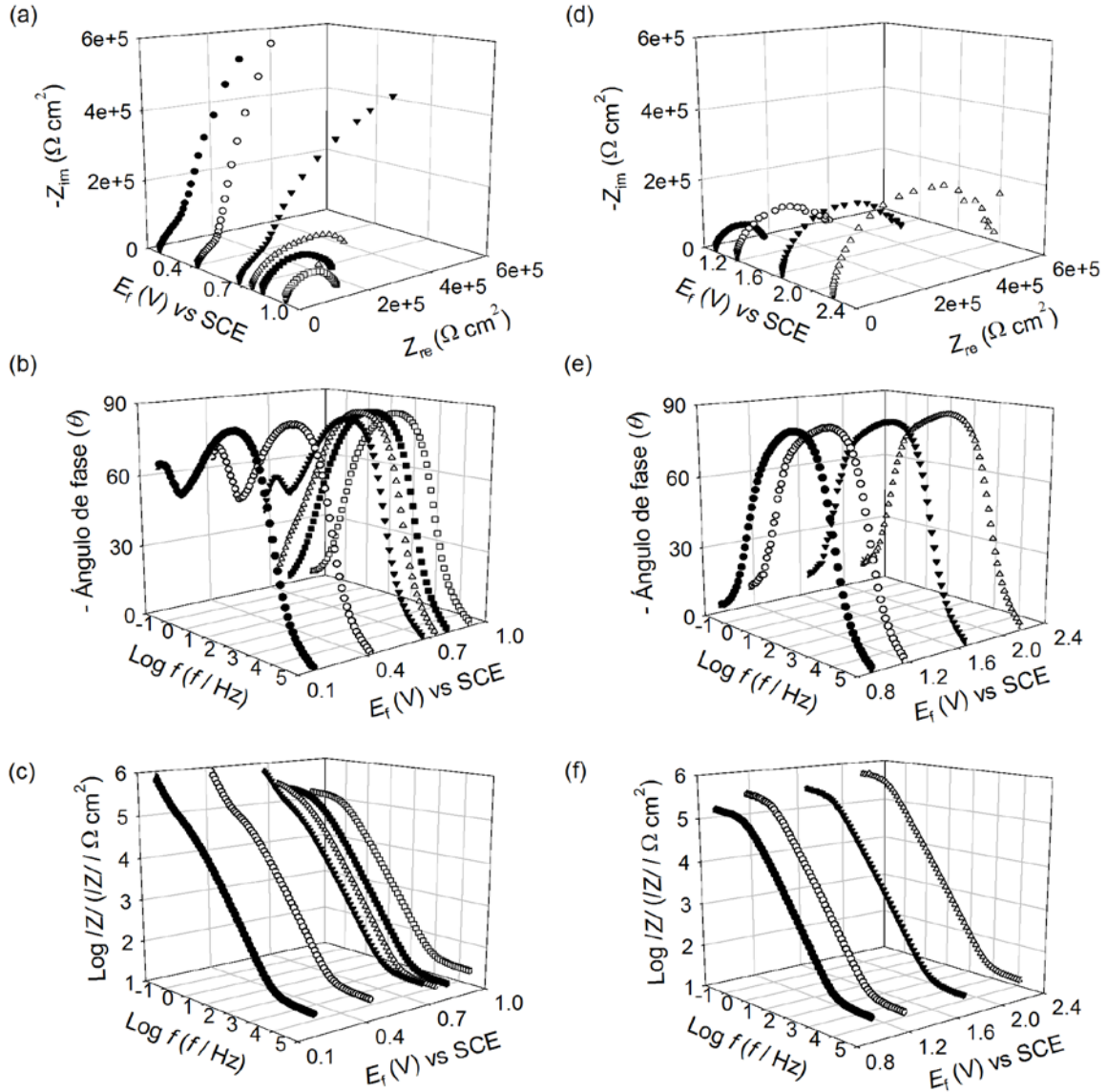


Figura 10. Diagramas de Nyquist (a y d) y, Bode para el ángulo de fase (b y e) y la impedancia (c y f), obtenidos para las películas formadas en la interfase Ti/ 0.1 M NaOH, ($t = 2.0$ h) a los diferentes E_f (V vs. SCE).

En el inserto de la Figura 12 (a), se presenta la dependencia de n_C con el E_f . Debido a que n_C sólo toma valores dentro del intervalo de 0.95 y 0.98, se asume que el comportamiento de este elemento de fase constante es muy similar al de un capacitor ideal, por lo que $Q_C \approx C_C$, donde C_C es la capacitancia asociada a la película compacta de óxido/Electrolito, obtenida del ajuste de los espectros de EIS. La capacitancia de la capa

compacta del óxido C_C se obtiene de la ecuación (1), donde C_H es la capacitancia de la doble capa eléctrica, que es asumida a un valor constante de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [20].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_C} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

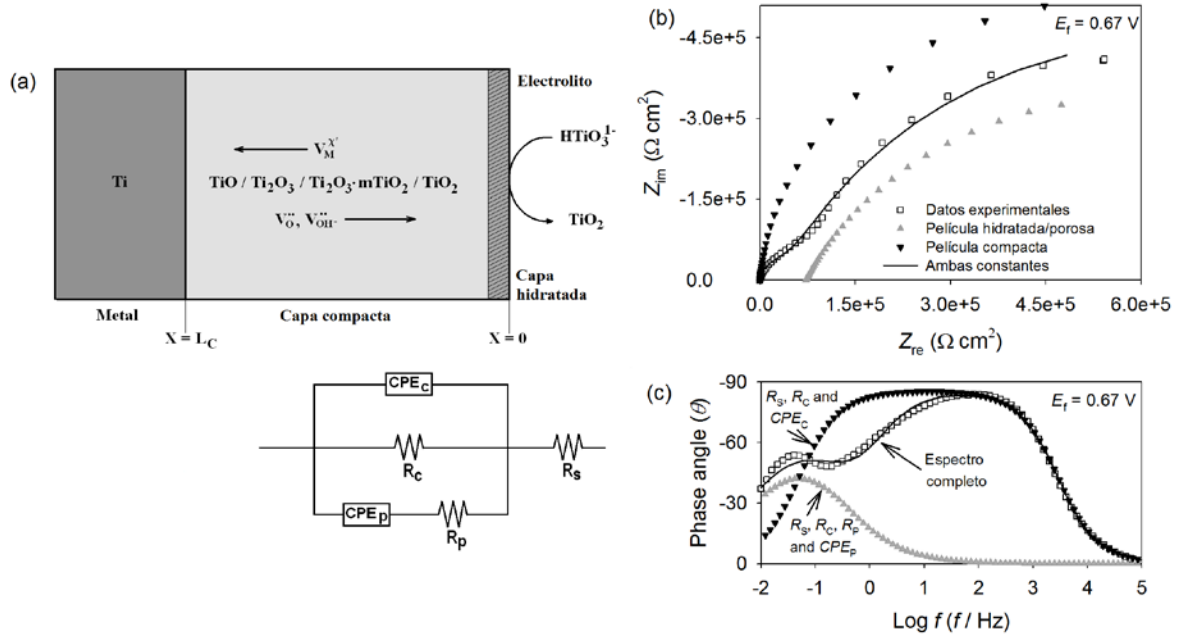


Figura 11. (a) Circuito equivalente empleado para la simulación de los espectros de impedancia obtenidos experimentalmente a cada uno de los tiempos de formación y E_f . (b) Contribución de cada constante de tiempo, y ajustes logrados con el circuito equivalente.

En la Figura 12 se presentan los valores para $1/C_C$ y R_C , obtenidos del ajuste del circuito equivalente para los diferentes tiempos de formación de las películas anódicas. En cuanto a R_C , en la Figura 12 (b) se muestra la presencia de dos tendencias, con el E_f , que se han venido encontrando con las otras técnicas. El valor de R_C disminuye en dos órdenes de magnitud, hasta que E_f llega a un valor de 0.92 V, mientras para las películas formadas para potenciales más positivos, el valor de R_C sólo se incrementa ligeramente. Este comportamiento es coherente con el observado en la Figura 9, ya que la i_{ss} está asociada a la resistencia de la película.

El espesor de la película de óxido puede ser derivado de la ecuación (2), donde: L_C es el espesor de la película, ϵ_o es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m) y, ϵ_r es la permitividad relativa del óxido.

$$\frac{1}{C_C} = \frac{L_C}{\epsilon_r \epsilon_o} \quad (2)$$

El espesor de la película de óxido puede ser relacionado con E_f , mediante la ecuación (3) [22], donde: a es la velocidad de crecimiento de la película óxido, E_f es el potencial de

formación de la película y, b es el espesor de la película de óxido formado a un potencial de 0 V.

$$L_c = aE_f + b \quad (3)$$

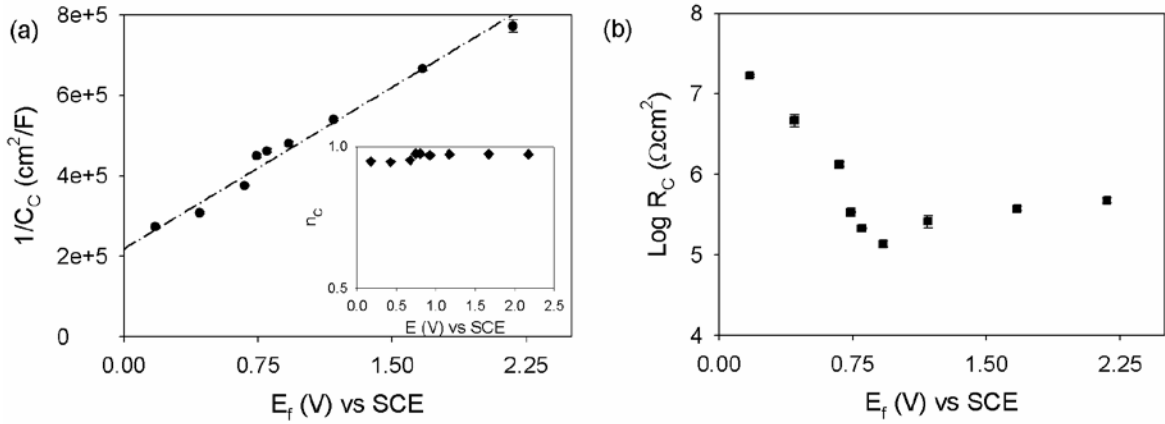


Figura 12. Variación de los componentes para películas de óxido, crecidas a los diferentes E_f ; (a) $1/C_c$ y (b) R_c , en el inserto se muestra n_c .

De la combinación de las ecuaciones (2 y 3), el comportamiento lineal observado en la Figura 12 (a), que ha sido reportado por otros autores para este tipo de películas crecidas sobre metales válvula [18, 21], indicaría que, a pesar de que se ha establecido la variación de la estructura del óxido con el potencial de formación, la película anódica crece a una razón constante con el E_f , en el intervalo estudiado. De esta manera, el pico P_2 , Figura 8, es debido a un cambio en la estructura del óxido formado, y no a una variación en la cinética de crecimiento, como fue encontrado por Kudelka *et al.* [23] para el Ti, en soluciones de ácido sulfúrico.

La variación de R_p y CPE_p , los cuales están asociados a la película porosa formada sobre el electrodo con E_f , se encuentran graficados en las figuras 13 (a) y (b), respectivamente. En el inserto de la Figura 13 (a) se muestra que n_p toma valores entre 0.67 y 0.83, valores que se encuentran asociados a la capa porosa de la película de óxido [18, 21]. La Figura 13 (a) muestra que el CPE_p presenta tres tendencias; hasta un E_f de 0.67 V, se mantiene constante, mostrando que la capa porosa no es muy afectada en esa región de potencial, luego empieza a disminuir hasta un E_f de 0.92 V, después del cual cambia la pendiente de la curva y, disminuye a una razón menor de cambio, lo que evidencia un incremento del espesor de la capa porosa con E_f . R_p , que puede ser atribuido a la caída óhmica a través de los poros de esta capa [3], se mantiene prácticamente constante, Figura 13 (b), con una pequeña disminución para E_f de 0.92 V, debido posiblemente a un incremento en a la porosidad de la película.

2.3.4. Evaluación de las propiedades semiconductoras de las películas anódicas.

El empleo de las gráficas de Mott-Schottky (M-S) ha sido ampliamente aceptado, en la

determinación de las propiedades semiconductoras (densidad de donadores N_d , y potencial de banda plana, E_{fb}) de películas de óxido formadas anódicamente sobre diferentes metales válvula [18, 24-25]. Sin embargo, su uso ha sido ciertamente un tópico controversial, debido a la dispersión de la capacitancia del espacio carga con la frecuencia de medición, comportamiento que ha sido atribuido al carácter amorfo de estas películas. No obstante, aproximaciones sobre la microcristalinidad de las películas, así como de los mecanismos de conducción en las películas crecidas electroquímicamente, han mostrado la viabilidad de utilizar el análisis M-S, para caracterizar las películas de óxido de Ti. Por esta razón, en este trabajo se utilizan los diagramas M-S para evaluar la variación de las propiedades semiconductoras con el potencial de formación.

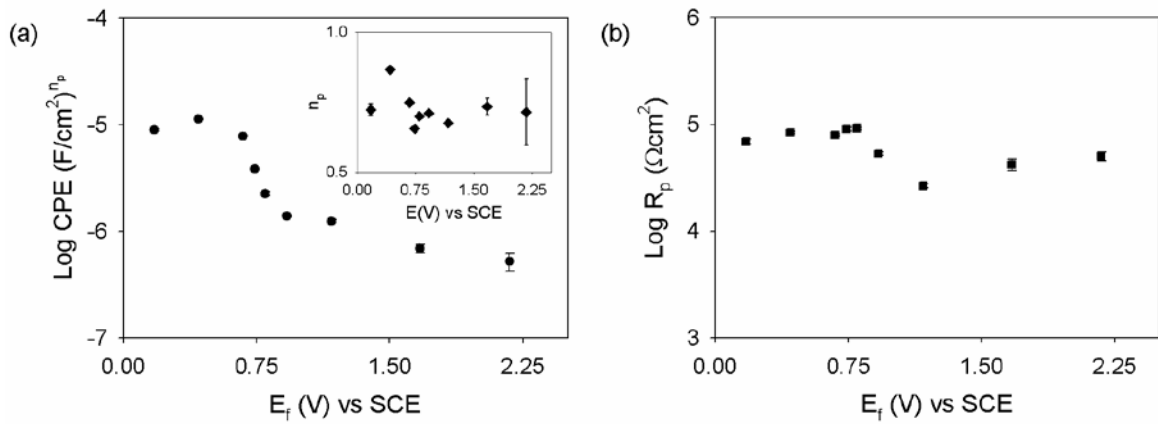


Figura 13. Variación de los componentes de la película de óxido porosa con E_f , (a) CPE_p , en el inserto se muestra n_c y (b) R_p .

Las mediciones de capacitancia de las películas de óxido, a diferentes tiempos de crecimiento, se evaluaron después de formar la película, por la imposición de un potencial de formación E_f constante durante un periodo de 3 h, adquiriendo automáticamente los espectros de impedancia (M-S) cada media hora. El barrido del potencial de medición, E_m , de capacitancia (a una frecuencia de 1 kHz), se inició en el E_f hasta -0.77 V (E_{OCP}), invirtiendo posteriormente la dirección del barrido hasta el E_f correspondiente, para continuar el proceso hasta 3 h. La velocidad del barrido del potencial (v) fue de 200 mV/s (con el fin de mantener el grosor de la película constante), la amplitud de la perturbación ac fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga se calculó mediante la ecuación (4), asumiendo: $C_m = 1/(j\omega Z_{im})$, donde C_m es la capacitancia obtenida del experimento, compuesta por la capacitancia del espacio carga C_{SC} en serie con la capacitancia de la doble capa eléctrica C_H ; ω es la frecuencia angular y Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_H se considera constante, $20 \mu F/cm^2$ [20].

$$\frac{1}{C_m} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (4)$$

En la Figura 14 se presentan los diagramas de Mott-Shotky (M-S), $(C_{sc})^{-2}$ vs. E_m , obtenidos para películas formadas a: (a) un E_f de 0.92 V, con diferentes tiempos de formación ($0.5 \leq t \leq 3.0$ h), y (b) películas formadas durante 3 h a los E_f (0.18, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V vs. SCE).

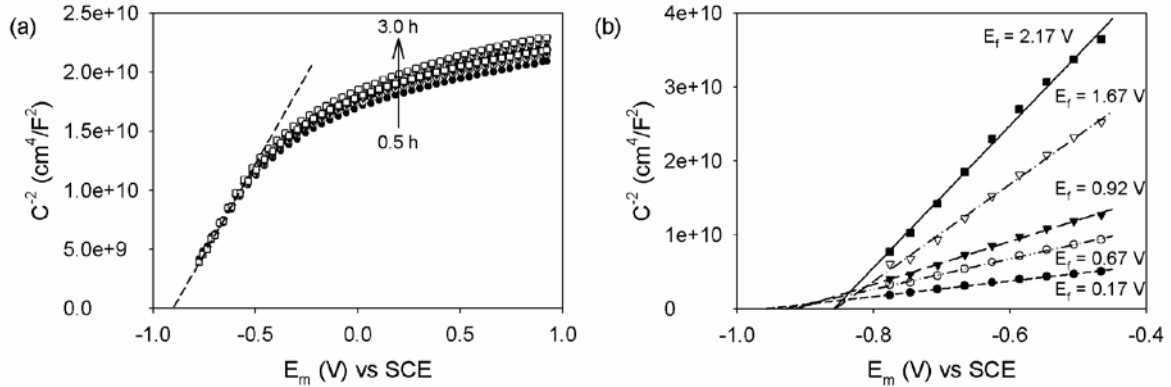


Figura 14. Curvas de M-S obtenidas con el electrodo de Ti en una solución 0.1 M de NaOH para (a) un E_f de 0.92 V durante 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h; y (b) para E_f de 0.18, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V, a un tiempo de crecimiento de 3.0 h.

En la Figura 14 (a), se observa que el tiempo de crecimiento tiene un efecto muy pequeño sobre las curvas M-S. Además, la histéresis que se presenta en el barrido inverso de potencial, es muy pequeña, y prácticamente despreciable en la zona de potenciales más negativos a -0.50 V, confirmando la estabilidad de las películas durante la medición de la capacitancia diferencial. En la Figura 14 (b), donde se presenta la influencia de E_f sobre la respuesta obtenida, se observa que a medida que se incrementa el E_f , las capacitancias se hacen más pequeñas, pero la región lineal se mantiene en la misma zona de potenciales (más negativos a -0.50 V) que se observa en la figura 14 (a). La pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, confirmando que las películas anódicas se comportan como un semiconductor *tipo n*, por lo que el N_d y el E_{fb} pueden ser calculados con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (5).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (5)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} 1/mol), N_d es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa (32, calculada de los resultados de EIS), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{12} F/m), E_m es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/Kmol) y, T la temperatura absoluta en Kelvin (~ 298 K). Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se ha realizado un ajuste a una línea recta en el intervalo de potenciales entre -0.77 V y -0.50 V. De la pendiente de la línea se determina N_d y, E_{fb} es determinado por el corte en la ordenada, por medio de la ecuación (5), asumiendo que la

contribución del tercer término dentro del paréntesis es despreciable a temperatura ambiente.

En la Figura 15, se presenta la variación del N_d con el potencial de formación de la película, E_f , a diferentes tiempos, los cuales se encuentran dentro del mismo intervalo de magnitud a los informados para películas anódicas crecidas sobre Ti [9, 24-25]. Como se puede observar, N_d no depende del tiempo de formación de la película, y disminuye de forma exponencial con E_f , tal y como ha sido observado para otras películas anódicas de metales válvula [18, 21]. El mejor ajuste de los resultados a una curva exponencial de primer orden, para cada una de las curvas obtenidas a los diferentes tiempos, se representa por la ecuación (6). Las constantes obtenidas en el ajuste son similares para las obtenidas con otros metales válvula por Vázquez y González [18, 21].

$$N_d \text{ (cm}^{-3}\text{)} = 3.25 \times 10^{19} + 6.69 \times 10^{20} \cdot e^{(-0.55 \times E_f)} \quad (6)$$

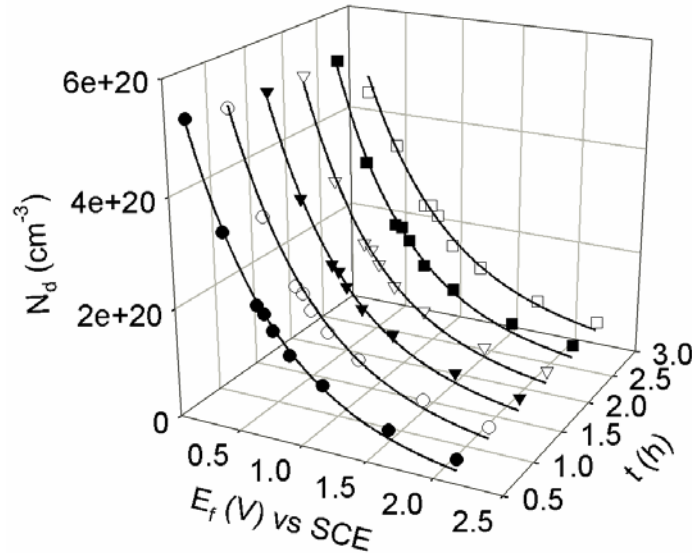


Figura 15. Variación de N_d en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas en la interfase Ti/0.1 M NaOH.

A pesar de que se han observado dos comportamientos en las propiedades resistivas de las películas con el E_f (figuras 8, 9 y 13 (b)), la variación del valor de N_d con E_f , es descrita sólo por la ecuación (6), en todo el intervalo de potencial. Este comportamiento podría estar asociado a que el nivel de vacancias de los diferentes óxidos que se están formando en la película, son similares; o bien, debido a que el TiO_2 es el óxido con mayor proporción [8-14], y la variación de las proporciones de los demás óxidos con respecto a éste, no afecta considerablemente el valor de N_d . Así mismo, la descripción por la ecuación (6), de la variación del N_d en todo el intervalo de E_f , podría estar relacionada a la distribución exponencial de las vacancias de oxígeno con la distancia, dentro de la película de óxido, que predice el modelo de defectos puntuales (PDM) [26]. Esta distribución de

vacancias podría interpretarse a que en la interfase Ti/Óxido, se encuentren los óxidos de menor valencia (TiO), y conforme se desplaza hacia la interfase óxido/electrolito, se vaya incrementando el estado de oxidación del Ti, llevando a la generación de Ti_2O_3 y finalmente TiO_2 . Esta hipótesis está de acuerdo con lo observado por J. Pouilleau *et al.* [3], para la distribución de las especies Ti^{2+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} dentro de películas anódicas de Ti, empleando la técnica de XPS. Además, Fonseca y Cunha Belo [25], quienes también encontraron una dependencia exponencial entre N_d y E_{fb} , informaron la existencia de una dependencia lineal entre $[Ti^{3+}]$ en la película y N_d , atribuyendo la variación de N_d a la cantidad de especies Ti^{3+} en la película de óxido.

En la Figura 16 se presentan los valores del potencial de banda plana, E_{fb} , versus el potencial de formación de la película de óxido, E_f . El valor de E_{fb} es dependiente de E_f , mostrando la presencia de dos tendencias claras; la primera a potenciales menores a 0.92 V, donde hay sólo una pequeña variación de E_{fb} con E_f , y una segunda tendencia, a potenciales mayores o iguales a 0.92 V, donde el E_{fb} incrementa de forma diferente con E_f . Además, al incrementar el tiempo de crecimiento de la película, el E_{fb} se hace un poco menos negativo, especialmente para E_f mayores a 0.92 V, que es el potencial donde se observa las transformaciones estructurales en la Figura 9.

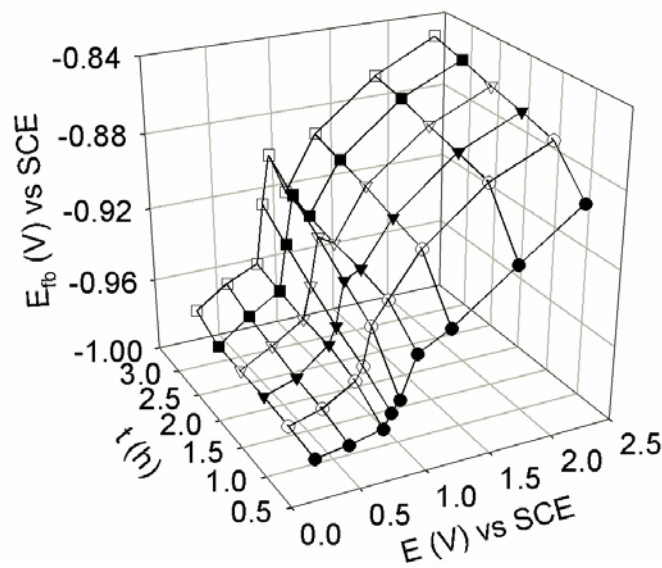


Figura 16. Variación de E_{fb} en función de E_f , para tiempos de crecimiento de película de 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 y 3.0 h, formadas sobre electrodo de Ti en una solución 0.1 M NaOH.

Generalmente se ha informado que, para metales válvula, E_{fb} es prácticamente independiente de E_f [18, 21]; pero en esta ocasión se está presentando una variación del E_{fb} con E_f , debido a que la estructura del óxido, que es una mezcla de por lo menos tres óxidos (TiO , Ti_2O_3 y TiO_2 , según caracterización de XPS informada en la literatura [9-10, 27]), está evolucionando, causando la variación del E_{fb} con E_f y el tiempo de formación de la película. Esto es debido a que E_{fb} es muy sensible a cambios en la estructura de los

semiconductores, mostrando grandes variaciones cuando el material es dopado [28] o, es una mezcla de diferentes compuestos [29]. Este comportamiento es debido a que conforme se incrementa E_f , también se incrementa la cantidad de TiO_2 en la mezcla de óxidos [8-14, 27]. Entonces, a bajos E_f predominan mezclas de óxidos de Ti_2O_3 y TiO_2 , y a medida que E_f se incrementa, la proporción de TiO_2 también lo hace; dando cabida a la formación de los diferentes óxidos intermedios reportados en la literatura, $(\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot m\text{TiO}_2, 1 \leq m \leq 4)$, y finalmente, cuando E_f es suficientemente alto, con el incremento del tiempo de formación de la película, predomina el TiO_2 en la estructura del óxido.

2.4 Estrategia de caracterización electroquímica de óxidos metálicos.

El estudio presentado en los numerales anteriores de este capítulo permite plantear una estrategia para realizar una caracterización electroquímica efectiva, de películas de óxidos metálicos, formadas mediante la técnica de deposición electroforética, EPD. Como primer paso, se debe establecer algunas diferencias fundamentales entre estos dos tipos de películas, las cuales afectarían la forma en que se lleva a cabo su caracterización electroquímica:

i) Para la preparación de las películas por EPD, se parte de materiales cristalinos en polvo de TiO_2 , mientras que para las películas anódicas, el TiO_2 se forma directamente sobre la superficie del Ti; con lo que es bastante improbable, que las películas formadas por EPD tengan las mismas características que las formadas anódicamente, acarreando cambios en el comportamiento electroquímico y, en las propiedades resistivas y semiconductoras.

ii) Para la formación de las películas anódicas de TiO_2 se impone durante un tiempo, un potencial llamado potencial de formación, E_F . Cuando se alcanzan condiciones estacionarias, todas las interfaces están estabilizadas, y fue bajo estas condiciones que se realizó la caracterización electroquímica de las propiedades resistivas y semiconductoras. Como las películas obtenidas por EPD, se formarán con una suspensión de partículas de TiO_2 , en un solvente diferente al usado en la formación de las películas anódicas de TiO_2 , como fue la solución acuosa de 0.1 M NaOH; se hace necesario que antes de las mediciones, se imponga un potencial para la estabilización de las interfaces.

iii) La medición de las propiedades semiconductoras de las películas anódicas, se realizó con un barrido rápido ($v = 200 \text{ mV/s}$), desde el E_F , hasta el potencial de circuito abierto (-0.77). Sin embargo, debido a que las películas de EPD son formadas a voltajes superiores, y en otro solvente; para la medición de las propiedades semiconductoras se seleccionaron 4 diferentes potenciales de

estabilización, dentro de la zona capacitiva de las películas, y desde estos potenciales se realizó la medición hasta el potencial de circuito abierto de las películas.

Por lo tanto, debido a que con la metodología utilizada en la caracterización de películas anódicas se pudo determinar, las propiedades resistivas y semiconductoras, mostraron ser muy sensibles a las modificaciones estructurales que ocurren en la formación películas de óxidos metálicos, ésta misma metodología será de gran ayuda para estudiar las posibles modificaciones generadas durante la formación electroforética de las películas de óxidos semiconductores, por lo que se hará necesario realizar una caracterización con EIS y M-S, dentro de la zona capacitiva de las películas, para evitar que las capacitancias asociadas a las reacciones faradaicas, influyan en la mediciones, especialmente en las de M-S.

Adicionalmente, y a diferencia del estudio presentado en este capítulo, a la caracterización electroquímica de las películas depositadas por EPD, también se incluirá una evaluación de su comportamiento fotoelectroquímico, el cual podría ser asociado a las modificaciones observadas.

2.5 Conclusiones

En la caracterización voltamperométrica de la interfase Ti/0.1 M NaOH se encontró la presencia de un pico anódico, P_2 , en la zona pasiva del metal. Este pico P_2 ha sido interpretado como la oxidación de óxidos de menor valencia formados durante el crecimiento de la película.

La cinética de crecimiento de la película pasiva no fue afectada por la ocurrencia de estas transformaciones con el potencial de formación, E_f , ya que se encuentra una razón de crecimiento lineal con el E_f . Sin embargo, la forma en que crece el óxido en la interfase Ti/0.1 M NaOH si fue afectada, mostrando que a bajos E_f , el óxido formado es muy resistivo, presentando corrientes muy bajas, para todos los E_f menores de 0.92 V; conforme E_f se incrementó por encima de 0.92 V, el óxido formado es mucho menos resistivo, ocasionando que las corrientes aumentaran.

Aunque N_d mostró ser independiente del tiempo de formación de la película, éste presentó una dependencia exponencial con E_f , que puede estar relacionada con la cantidad de óxidos de menor valencia presentes en la película. Por otra parte, el E_{fb} mostró ser más sensible a las transformaciones estructurales, reflejando la variación en la estructura del óxido, tanto con E_f , como con el tiempo de formación de la película.

2.6 Referencias

- [1] Oliveira NTC, Biaggio SR, Piazza S, Sunseri C, Di Quarto F (2004) *Electrochim. Acta* 49:4563.

- [2] Kelly RG, Scully JR, Shoesmith DW, Buchheit RG (2002) *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. Marcel Dekker, New York.
- [3] Pan J, Thierry D, Leygraf C (1996) *Electrochim. Acta* 41:1143.
- [4] Roh B, Macdonald DD (2007) *Russian J. Electrochem. Soc* 43:125.
- [5] Kale SS, Mane RM, Ganesh T, Pawar BN, Sung-Hwan H (2009) *Curr. Appl. Phys* 9:384.
- [6] Xie Y (2006) *Electrochim. Acta* 51:3399.
- [7] Palombari R, Ranchella M, Rol C, Sebastiani GV (2002) *Sol. Energy Mater. Sol Cells* 71:359
- [8] Raja KS, Mahajan VK, Misra M (2006) *J. Power Sources* 159:1258.
- [9] Schmidt AM, Azambuja DS, Martini EMA (2006) *Corr. Sci.* 48:2901.
- [10] Ibrahim MAM, Pongkao D, Yoshimura M (2002) *J. Solid State Electrochem.* 6:341.
- [11] Xia Z, Nanjo H, Aizawa T, Kanakubo M, Fujimura M, Onagawa J (2007) *Surf. Sci.* 601:5133.
- [12] de Pauli CP, Giordano MC, Zerbino JO (1983) *Electrochim. Acta* 28:1781.
- [13] Camara OR, de Pauli CP, Giordano MC (1984) *Electrochim. Acta* 29:1111.
- [14] Oliveira EM, Marino CEB, Biaggio SR, Rocha-Filho RC (2000) *J. Electrochem. Soc.* 2:254.
- [15] Marino CEB, de Oliveira EM, Rocha-Filho RC, Biaggio S (2001) *Corr. Sci.* 43:1465.
- [16] Pourbaix M (1974) *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. NACE, Houston.
- [17] Kelsall GH, Robbins DJ (1990) *J. Electroanal. Chem.* 283:135.
- [18] Vázquez G, González I (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:C702.
- [19] M. Dolata, P. Kedzierzawski, J. Augustynski (1996) *Electrochim. Acta* 41:1279.
- [20] Di Quarto F, Piazza S, Sunrei C (1990) *Electrochim. Acta* 35:99.
- [21] Vázquez G, González I (2007) *J. Electrochem. Soc.* 154:C702.
- [22] Prusi A, Arsov Lj, Haran B, Popov BN (2002) *J. Electrochem. Soc.* 149:B491.
- [23] Kudelka S, Michaelis A, Schultze JW (1995) *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99:1020.
- [24] Schmidt AM, Azambuja DS, Martini EMA (2006) *Corr. Sci.* 48:2901.
- [25] da Fonseca C, da Cunha Belo M (1995) *Mater. Sci. Forum* 192-194:177.
- [26] Macdonald DD, Macdonald MU (1990) *J. Electrochem. Soc.* 137:2395.
- [27] Pouilleau J, Devilliers D, Garrido F, Durand-Vidal S (1997) *Mater. Sci. Eng. B* 47:235.
- [28] Kumari S, Agnihotry SA, Tripathi C, Verma A, Chauhan D, Shrivastav R, Dass S Satsangui SR (2007) *Int. J. Hydrogen Energy* 32:1299.
- [29] Radecka M, Rekas M, Trenczek-Zajac A (2008) *J. Power Sources* 181:46.

CAPÍTULO 3.

Metodología Experimental para la Formación y Caracterización de Películas por EPD

Resumen

En el presente capítulo se describen los métodos empleados para la preparación de las películas semiconductoras, su caracterización morfológica, y su caracterización electroquímica; detallando el procedimiento empleado y las celdas utilizadas para la deposición electroforética, y la caracterización electroquímica de las películas.

3.1 Introducción

A través del presente trabajo se mostrará la caracterización morfológica y electroquímica de películas de materiales semiconductores. El estudio se realizó buscando evaluar: *i*) las posibles modificaciones que pueden presentarse durante la preparación de las películas, específicamente en las de TiO_2 ; y, *ii*) la preparación de películas semiconductoras de una nueva familia de materiales que ha mostrado una buena actividad fotocatalítica, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($M = \text{Al, In, Ga}$).

Para preparar las películas de la nueva familia de materiales, se decidió realizar un primer estudio con un material comercial (TiO_2 P-25), que debido a su buena actividad fotocatalítica y fotoelectroquímica, es el material más empleado en este tipo de estudios [1]. Además, gracias a que este material ha sido muy bien estudiado, resulta conveniente emplearlo para poder evaluar las posibles modificaciones que pueden presentarse durante la deposición electroforética.

Con el fin de estimar las modificaciones que conlleva la formación de la película por la técnica de deposición electroforética, se emplea técnicas electroquímicas que permitirán evaluar las propiedades resistivas (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica), propiedades semiconductoras (Mott-Schotcky) y, el desempeño fotoelectroquímico (voltamperometría lineal, cronoamperometría y potencial de circuito abierto). Además, buscando mostrar que las modificaciones son ocasionadas durante la formación de la película, se preparó una película de TiO_2 mediante la técnica de Dr. Blade [2].

3.2 Preparación de Películas

A continuación se describirá el pretratamiento al cual fue sometido el sustrato (Vidrio ITO), y los dos métodos empleados en este trabajo para la preparación de películas semiconductoras.

3.2.1 Pretratamiento del sustrato ITO Como sustrato se emplearon láminas de vidrio ITO marca Aldrich ($\rho = 8\text{-}12 \Omega \text{ cm}$), el cual, para asegurar una adherencia adecuada de las películas, fue sometido al siguiente tratamiento previo a la deposición de éstas.

El vidrio fue desengrasado poniéndolo 10 minutos en acetona y 10 minutos en agua milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega$), y fue cortado en secciones de $1.25 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$, después se guardó en un desecador. Antes de ser empleado en la deposición, fue hidroxilado dejándolo 10 min en etanol en un baño de ultrasonido, lavado con agua milli-Q ($18.2 \text{ M}\Omega$), y puesto en una solución 5% v/v de HCl. Finalmente, fue lavado, secado y pesado, para llevarse a la celda de deposición electroforética.

En la Figura 17 se presentan imágenes de SEM a 1500 X y 3500 X, donde se presenta el sustrato ITO antes (Figura 17 (a)) y después (Figura 17 (c)) de ser sometido al tratamiento mencionado. En el esquema presentado en la Figura 17 (b), se muestra la posible hidroxilación que ocurre durante el tratamiento del ITO, el cual se realizó porque un sustrato hidroxilado favorece la adherencia de los óxidos semiconductores [3]. Además, al comparar el antes y el después del ITO, también se pueden apreciar la aparición de poros que pueden favorecer la deposición de las partículas de óxido.

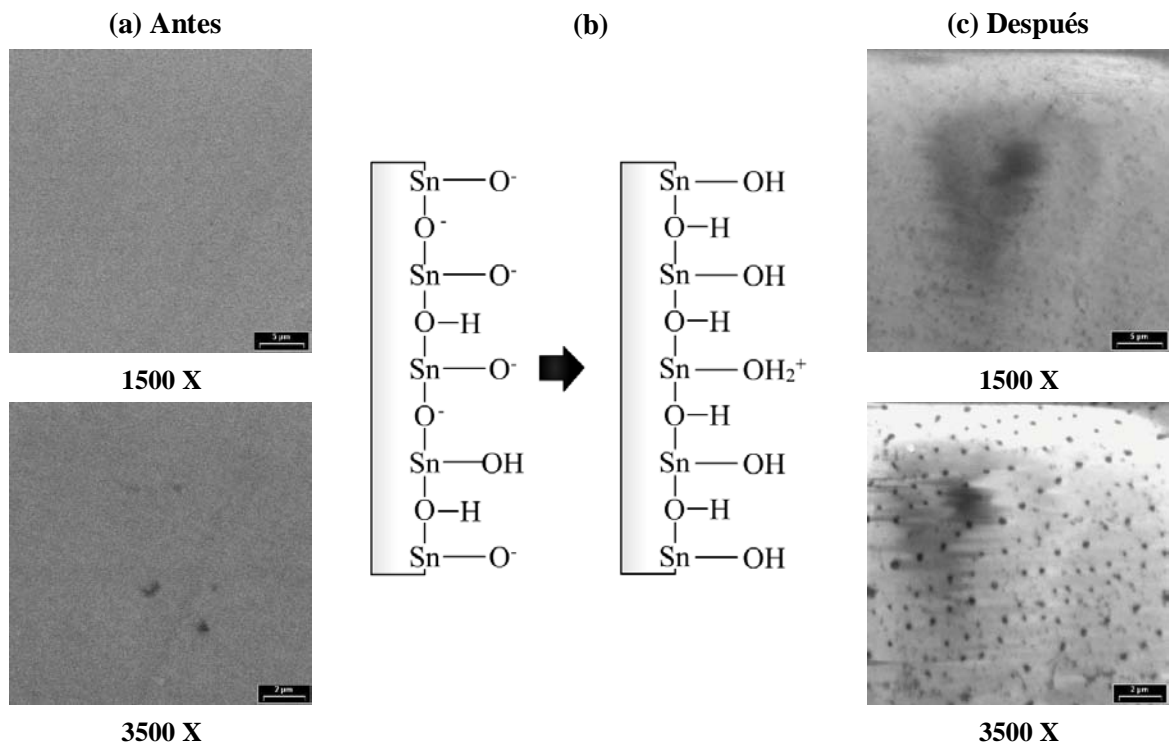


Figura 17. Imágenes de SEM antes (a) y después (c) del tratamiento realizado previo a la formación de las películas para asegurar una adherencia adecuada de los materiales semiconductores. En (b) se presenta un esquema de la hidroxilación de la superficie del ITO.

3.2.2. Formación de películas por Dr. Blade. Para la preparación de películas por la técnica de Dr. Blade, se empleó un procedimiento similar al reportado por Lindström *et*

al. [2]. En éste se prepara una suspensión de TiO_2 en etanol (20% peso), y se coloca dentro de un baño con ultrasonido durante 20 min. Por otra parte, una lámina de ITO (1.25×1.50 cm) hidroxilada, es cubierta con tres pedazos de cinta, dejando un área descubierta de $0.9 \text{ cm} \times 1.0$ cm. Sobre esta área se deposita la suspensión de TiO_2 , por medio de la técnica de Dr. Blade, y se deja evaporar el etanol, para luego llevar la película a la etapa de sinterización ($450 \text{ }^\circ\text{C}/30$ minutos). La cantidad de TiO_2 depositado de esta forma es de $\sim 2.22 \text{ mg}/\text{cm}^2$.

3.2.3. Formación de películas por deposición electroforética. La suspensión de TiO_2 , se preparó mezclando 10 mL de solvente con 0.5 g de TiO_2 , en un baño con ultrasonido durante 15 minutos. El solvente empleado fue: (a) una solución 5% V/V de 2-propanol J.T. Baker 99.97% y agua deionizada, $\rho = 10 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, o, (b) 2-propanol J.T. Baker 99.97%,. La deposición se llevó a cabo de forma similar a reportes anteriores [4]. Durante la formación de las películas, con ayuda de un multímetro, se registró la densidad de corriente que pasaba a través del electrodo, para obtener las curvas i vs. t . Después, las películas fueron retiradas de la suspensión, y se dejaron secar antes de sinterizar en aire, a una temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min, donde tanto la relación de las fases, como el tamaño de partícula, del TiO_2 P-25 no se modifican [5].

3.2.3.1 Diseño y adecuación de la celda. En la Figura 18 se presenta un esquema del sistema empleado para la formación de películas semiconductoras nanoestructuradas, por medio de la técnica de deposición electroforética.

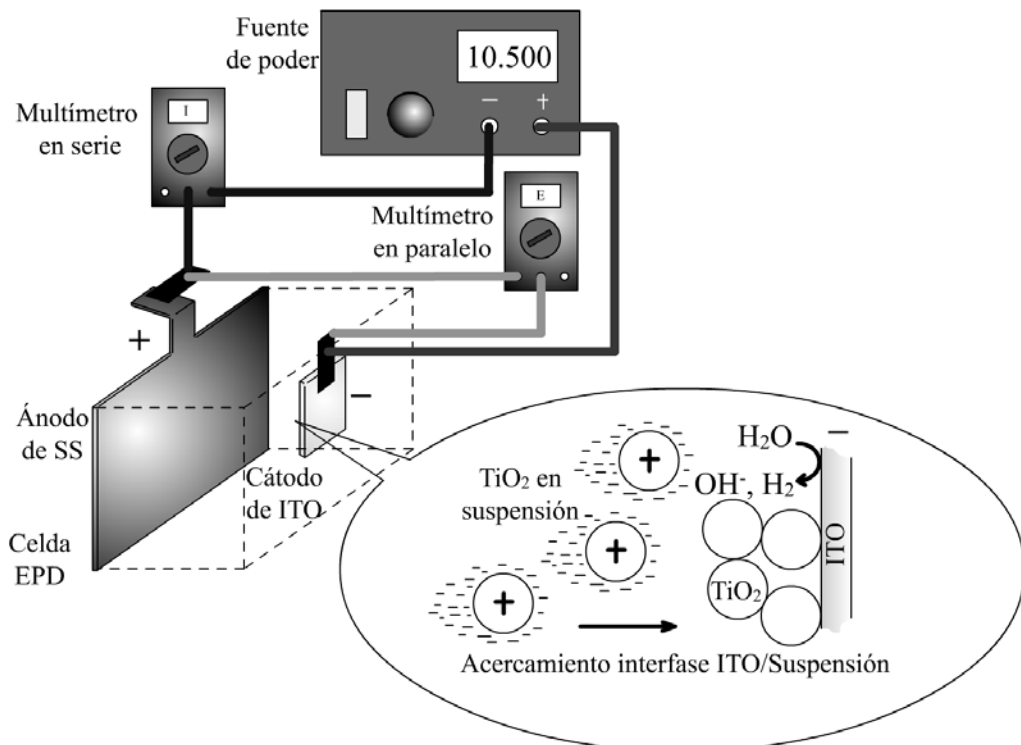


Figura 18. Sistema empleado para la preparación de películas semiconductoras por medio de la técnica de deposición electroforética.

Debido a que el TiO₂ P-25 adquiere un exceso de carga superficial positiva en esta suspensión, el ITO fue empleado como cátodo y, una lámina de acero inoxidable se empleó como ánodo; ubicados paralelamente dentro de la celda y, a una distancia de 2 cm. Además, un multímetro se conectó en paralelo, entre los dos electrodos, para verificar el voltaje impuesto por la fuente de poder, y para la obtención de las curvas *i vs. t*, se conectó un multímetro en serie para sensar la corriente que pasaba por el cátodo de ITO. En la Figura 9 también se encuentra un esquema de la deposición de partículas de TiO₂ sobre el ITO, el cual está basado en el mecanismo expuesto en el Capítulo 1 (ver Figura 7). En el Anexo I se encuentran los valores de potencial zeta de los diferentes materiales depositados en este proyecto, y se indica el tipo de deposición electroforética empleada para la formación de las películas (anódica o catódica).

3.3 Caracterización Morfológica

La variación de la masa depositada con el campo eléctrico impuesto, ϕ , o el tiempo de deposición, t_d , fue determinada por diferencia de peso, y el espesor de la película, l , se determinó por perfilometría, empelando un perfilómetro Dektak 6M Stylus. La porosidad, γ , de la película obtenida se estimó usando la relación informada por Cherian y Wamser

[6], $\gamma = \left(1 - \frac{d}{d_{TiO_2}}\right) \times 100$, donde $d = \frac{m}{l \cdot A_g}$ es la densidad aparente de la película, estimada

en términos de la masa depositada m y, el área geométrica A_g , $d_{TiO_2} = 3.895 \text{ g/cm}^3$ es la densidad del TiO₂ P-25 [5]. Las microscopías ópticas fueron obtenidas con un microscopio NIKON EPIPHOT 200. Las imágenes de SEM se obtuvieron empleando un microscopio JEOL JSM-5400L, con un a un voltaje de 25 kV.

3.4 Caracterización Electroquímica

Las mediciones de espectroscopia de fotocorrientes, para determinar la brecha entre las bandas, E_g , de las películas de TiO₂, fueron llevadas a cabo en una celda de cuarzo, iluminada con una lámpara de Xe 6257, de 100 W, y un Monocromador 77250 (Ambos Termo Oriel), el sistema fue calibrado empleando un Termopile Eppley 17043. Estas pruebas se llevaron a cabo en una solución 0.5 M K₂SO₄, burbujeada con N₂ durante 15 minutos antes de cada prueba.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos, colocada dentro de una jaula de Faraday. El esquema del sistema empleado se encuentra en la Figura 19. Como electrodo de referencia (ER) se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE), ensamblado en un capilar Luggin. Todos los potenciales reportados son medidos versus este electrodo. Como contraelectrodo (CE) se utilizó una

barra de grafito (99.999% Alfa Aesar). El electrolito, solución 0.1 M NaOH, se preparó empleando agua milli Q (18.2 $\text{M}\Omega$) y NaOH en hojuelas (JT Baker) con una pureza de 97%, ésta fue burbujeadada con N_2 durante 15 minutos antes de cada prueba. El electrodo de ITO/ TiO_2 (fotoánodo) fue colocado a uno de los costados de la celda, para permitir la iluminación por la parte trasera del electrodo, el contacto eléctrico se realizó con un alambre de Cu. La iluminación se realizó empleando una lámpara UV Pen-Ray (5.5 W) de Hg, colocada dentro de un sistema de refrigeración de cuarzo, y el haz de luz se enfocó con ayuda de un colector de aluminio y un lente Newport SPX014.

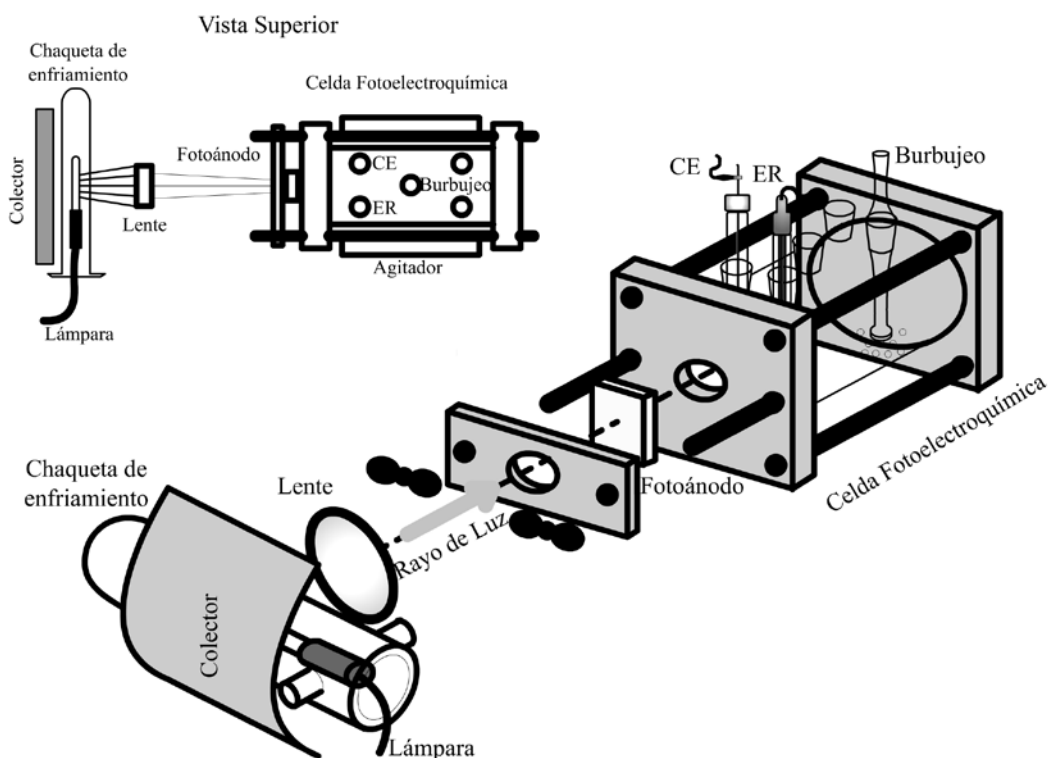


Figura 19. Sistema empleado para la caracterización electroquímica de las películas semiconductoras.

Antes de que la luz llegué al semiconductor, ésta tiene que pasar a través del sistema de enfriamiento (Agua + cuarzo), la lente de cuarzo, y el vidrio ITO, por lo que parte de la luz original se puede perder antes de que alcance a la película semiconductor. Para estimar con qué longitud de onda se ilumina el electrodo, en la Figura 20 se presenta el espectro de la lámpara de Hg UV Pen-Ray empleada, tomado bajo diferentes condiciones. Como se muestra en la Figura 11, el paso a través de la chaqueta vacía no ocasiona ningún cambio en el espectro de la lámpara, y la presencia de agua sólo lleva a una leve disminución en la intensidad de los picos. Por otra parte, debido a que el ITO está formado por un vidrio más una película delgada de óxido de Sn altamente dopado con In, se empleó un vidrio portamuestras, para mostrar que la desaparición del pico a 260 nm es ocasionado por el vidrio, y

no por la película de ITO. Entonces, a pesar de que el ITO elimina el pico a 260 nm, la longitud de onda que alcanza al semiconductor es suficientemente energética como para fotoexcitar al TiO_2 y, a la nueva familia de materiales $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($M = \text{Al, In, Ga}$) [7].

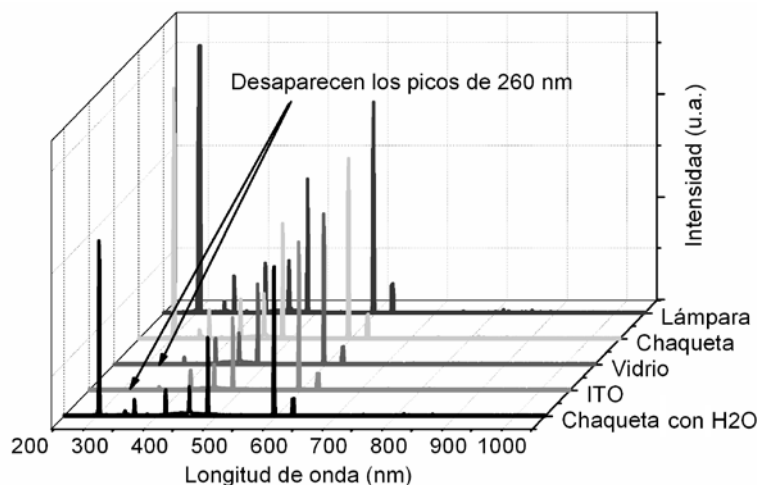


Figura 20. Espectro de la lámpara de Hg UV Pen-Ray empleada, tomado bajo diferentes condiciones, indicadas en la figura.

Las pruebas de voltamperometría y de cronoamperometría fueron llevadas a cabo en un potenciostato/galvanostato marca AUTOLAB (modelo PGSTAT 30). La determinación del potencial de circuito abierto (E_{OCP}) y las mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se realizaron en un Potenciostato/Galvanostato, E&GG, PAR, modelo 283; acoplado a un analizador de frecuencias marca Solartron modelo SI 1260, para las medidas de impedancia. Los equipos fueron acoplados a un computador personal para el registro y almacenamiento de los resultados.

3.4.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas semiconductoras preparadas, se llevaron a cabo a 5 potenciales, E_s ($E_s = E_{\text{OCP}}, 0.0 \text{ V}, 0.25 \text{ V}, 0.50 \text{ V}$ y 0.75 V), los cuales se impusieron durante 20 minutos para estabilizar las interfases. El intervalo de potenciales de E_s corresponde a la zona donde no ocurren reacciones faradaicas de los materiales semiconductores [5]. Los espectros de EIS fueron obtenidos con amplitud de la perturbación sobre E_s de $\pm 10 \text{ mV/s}$, y en un intervalo de frecuencias de 10 kHz hasta 10 mHz. Para obtener una mayor información, los espectros obtenidos fueron ajustados a un circuito equivalente, como se explica a continuación.

3.4.1.1 Circuito equivalente. En las películas nanoestructuradas de semiconductores, el electrolito puede permear a través de toda la membrana, conformada por las nanopartículas interconectadas, entrando en contacto con el sustrato conductor, por lo cual se generan diferentes interfases (ITO/semiconductor, ITO/electrolito, semiconductor/electrolito). Bisquert *et al.* [8] han demostrado en sus investigaciones, que

generalmente la presencia de estas interfases genera dos constantes de tiempo en los espectros de impedancia, que son asignadas a: la capacitancia de la interfase compuesta por la superficie descubierta del ITO/electrolito, que se presenta a frecuencias intermedias y, la capacitancia asociada a la reacciones que ocurren en la interface semiconductor/electrolito, a bajas frecuencias. En la Figura 21 se ilustra el modelo del circuito equivalente planteado por Bisquert et al. [8], el cual ha sido empleado por diferentes investigadores [5, 9]. En la presente investigación, éste fue el circuito empleado para el ajuste de los espectros de impedancia experimentalmente obtenidos, el cual permitió un buen ajuste de los espectros, $\chi^2 \sim 10^{-5}$. Este ajuste se realizó empleando el programa Boukamp.

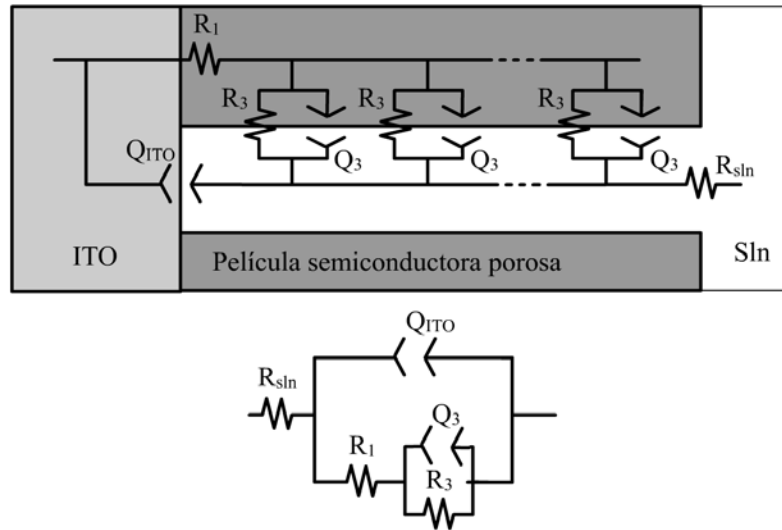


Figura21 Circuito equivalente empleado para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente, donde R_{sln} es la resistencia de la solución, Q_{ITO} es el elemento de fase constante asociado a la interfase ITO/electrolito, R_1 es la resistencia de la película semiconductora, Q_3 es el elemento de fase constante asociado a la interfase semiconductor/solución, y R_3 es la resistencia a la transferencia de carga en la interfase semiconductor/solución.

3.4.2 Gráficas Mott-Schottky. La evaluación de las propiedades semiconductoras se derivan del análisis de las gráficas de Mott-Schottky, (M-S), las cuales se obtienen de las mediciones de la capacitancia del espacio carga de las películas de TiO_2 , después de ser impuesto un potencial (0 V, 0.25 V, 0.50 V, 0.75 V vs. SCE) para estabilizar las interfases. Las mediciones se obtuvieron, a una frecuencia de 1 kHz, desde el potencial impuesto hasta -0.18 V, con una velocidad de barrido del potencial de 200 mV/s, la amplitud de la perturbación ac fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga, C_{sc} , se calculó asumiendo: $C_{sc} = 1/(\omega Z_{im})$, donde Z_{im} es la componente imaginaria de la impedancia, y ω es la frecuencia angular.

3.4.3 Voltamperometría cíclica. La caracterización por voltamperometría cíclica de las películas semiconductoras se realizó a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mV/s, en una ventana de potencial comprendida en el intervalo de -1.5 V hasta 0.75 V.

3.4.4 Caracterización fotoelectroquímica. La caracterización electroquímica del comportamiento de las películas semiconductoras, en presencia de Luz UV, se realizó empleando las siguientes técnicas:

3.4.4.1 Voltamperometría lineal. Se realizó un barrido de potencial a una v de 1 mV/s, en sentido anódico, desde el E_{OCP} de la película, hasta 0.5 V. Las mediciones se llevaron a cabo en la oscuridad, y en presencia de luz UV, y las curvas reportadas en el presente trabajo, es la diferencia resultante de estas. En otras palabras, la fotocorriente generada, i_f .

3.4.4.2 Cronoamperometría. Una forma adecuada de disminuir la velocidad de recombinación de los pares $e^-_{BC}-h^+_{BV}$, es aplicar un sobre potencial, que lleve algunos de los transportadores de carga hacia el sustrato conductor, dejando al otro en la superficie, favoreciendo así, una de las semirreacciones sobre el electrodo semiconductor. Para el caso de electrodos semiconductores tipo n , generalmente se busca favorecer la semirreacción anódica sobre su superficie, y se aplica un sobrepotencial positivo, que ayuda a separar los e^-_{BC} , llevándolos por el circuito externo hacia el contraelectrodo, aumentando así, la fotocorriente registrada [10]. Es por ello que las pruebas de cronoamperometría se llevaron a cabo aplicando un potencial de 0.50 V (a potenciales mayores inicia la reacción de evolución de O_2) en la oscuridad, hasta que se alcanzaba una corriente estacionaria. Posteriormente, el electrodo se iluminaba durante 150 s, llevando a un incremento de corriente, que al cabo de un tiempo se estabilizaba. Cuando la luz se interrumpía, la corriente disminuía rápidamente, y se alcanzaba el valor de corriente estacionaria en la oscuridad. Nuevamente, las gráficas reportadas son de la fotocorriente generada, i_f .

3.4.4.3 Potencial de circuito abierto. Cuando se ilumina el electrodo semiconductor, se generan pares $e^-_{BC}-h^+_{BV}$, dentro del material, y si el electrodo se encuentra en circuito abierto, los electrones y huecos se acumulan dentro del semiconductor. Cuando el electrolito contiene una especie oxidante o reductora, capaz de aceptar los e^-_{BC} o h^+_{BV} , respectivamente, del semiconductor, una de las dos especies se acumulará, llevando a una variación del E_{OCP} . En este caso, la especie oxidante, el O_2 , fue eliminada de la solución, burbujeando N_2 de forma continua durante 15 minutos antes de cada prueba, y se mantuvo durante la misma, garantizando así, que los iones OH^- aceptarían los h^+_{BV} del semiconductor, provocando una acumulación de los e^-_{BC} dentro del semiconductor, que se refleja como una variación del E_{OCP} , hacia valores de potencial más negativos. Cuando el equilibrio es establecido, entre la generación, la recombinación de las especies e^-_{BC} y h^+_{BV} , y la reacción anódica, el E_{OCP} se mantiene constante, hasta que se deja de iluminar el electrodo. En este punto, los electrones se recombinan, llevando el E_{OCP} , hacia valores de potencial menos negativos, de forma asintótica, hasta que finalmente se vuelve a establecer el equilibrio en la oscuridad [11]. También existe la posibilidad que los electrones queden

atrapados en estados superficiales, haciendo más lento este proceso de recombinación para volver al equilibrio en la oscuridad. Por ello para las pruebas de potencial de circuito abierto, el electrodo sólo fue iluminado, hasta alcanzar un potencial de reposo, y la iluminación se mantuvo durante 150 s, luego el electrodo se mantuvo en la oscuridad durante 250 s adicionales, con el fin de registrar las curva de decaimiento de potencial.

3.5 Referencias

- [1] Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk (2008) *Surf. Sci. Rep.* 63:515.
- [2] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S.E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt (2001) *Nano Lett.* 1:97.
- [3] M.-S. Wu, C.-Y. Huang, K.-H. Lin (2009) *J. Power Sources* 186:557.
- [4] A. Wahl, J. Augustynski (1998) *J. Phys. Chem. B* 102:7820.
- [5] J. Manriquez, L.A. Godínez (2007) *Thin Solid Films* 515:3402.
- [6] S. Cherian, C.C. Wamser (2000) *J. Phys. Chem. B* 104:3624.
- [7] L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D.B. Rodríguez, R. Gomez, G. del Angel (2006) *J. Mol. Catal. A* 247:283.
- [8] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador (2002) *J. Phys. Chem. B* 106:334.
- [9] A.G. Muñoz, Q. Chen, P. Schmuki (2007) *J. Solid State Electrochem.* 11:1077.
- [10] H. Bartkova, P. Kluson, L. Bartek, M. Drobek, T. Cajthaml, J. Krysa (2007) *Thin Solid Films* 515:8455.
- [11] L. Straka, Y. Yagodzinskyy, H. Kawakami, J. Romu, R. Ilola, H. Hänninen (2008) *Thin Solid Films* 517:641.

CAPÍTULO 4.

Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en medio Acuoso: Efecto del Campo Eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

Resumen

En el presente capítulo se presenta un estudio de la influencia del campo eléctrico aplicado, sobre la formación electroforética catódica de películas de TiO₂, en medio acuoso. El crecimiento de la película se siguió, midiendo la densidad de corriente, la masa depositada y, el espesor, con el campo eléctrico impuesto; presentando un cambio en la forma de crecimiento de la película con el campo eléctrico. En las imágenes de SEM, de las películas de TiO₂ formadas a diferentes campos eléctricos, se distinguen tres zonas; *i*) formación de núcleos, que se convierten en aglomerados; *ii*) crecimiento uniforme y unidireccional; *iii*) crecimiento por formación de aglomerados sobre la superficie del TiO₂. De la caracterización de las propiedades semiconductoras se dedujo que el incremento del campo eléctrico conlleva a un incremento en la densidad de donadores, y a un desplazamiento del potencial de banda plana hacia valores menos negativos. De la caracterización fotoelectroquímica de las películas se encontró que el desempeño fotoelectroquímico de la película de TiO₂, decrece a medida que el campo eléctrico se incrementa. El comportamiento electroquímico presentado puede deberse a la generación de defectos superficiales (Ti³⁺), que actúan como trampas, afectando el transporte de los electrones fotogenerados hacia el ITO, y por tanto su actividad fotoelectroquímica.

4.1 Introducción

Hasta el momento, el TiO₂ es el material que se ha empleado con mayor frecuencia en celdas fotoelectroquímicas, gracias a sus propiedades únicas, como alta estabilidad, alta actividad como fotocatalizador y su relativo bajo costo [1-14]. Sin embargo, el TiO₂, que generalmente es encontrado como material particulado, requiere de un procesamiento para la formación de una película que permita su aplicación en celdas fotoelectroquímicas (estable, con alta área superficial y buena actividad). Entre las distintas técnicas propuestas en la literatura para la preparación de estas películas, la que mayor proyección tiene para su aplicación a escala industrial, debido a su relativo bajo costo y reproducibilidad, es la deposición electroforética (EPD) [15]. Aunque no ha sido extensivamente empleada en la

preparación de fotoánodos, los resultados hasta ahora logrados con esta técnica, son promisorios, demostrando que es posible preparar fácilmente películas de óxidos semiconductores a partir de suspensiones coloidales estables, que exhiben buena estabilidad y desempeño fotoelectroquímico [7-8].

La técnica de EPD, ha mostrado ser viable para la preparación de películas de distintos materiales semiconductores, por ejemplo, Kim *et al.* [6] emplearon la EPD en la fabricación de celdas solares con nanotubos de TiO_2 , con un aprovechamiento de energía solar de hasta 6.72 %, superior a la obtenida por el método del Doctor Blade, la cual sólo alcanzó una eficiencia de 0.65 %. La EPD también ha sido útil para la preparación de películas de materiales compuestos, como TiO_2/PTh [12], TiO_2/C [2]; nanotubos de TiO_2 modificados con WO_3 [6]. Asimismo, se ha empleado para caracterizar las propiedades fotoelectroquímicas de nuevos materiales como WS_2 y SnS_2 [16] y, el $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ [17].

Una característica importante de la EPD, es que tiene diferentes variables de operación, permitiendo alterar la actividad de la película formada, tan solo con variar una de ellas. Esto ha motivado a diferentes investigadores a buscar las condiciones, durante la preparación de las películas, que lleven a obtener electrodos semiconductores con alto desempeño fotoelectroquímico. Variando el voltaje y el tiempo de deposición, Yum *et al.* [10] y Lin *et al.* [4], también han modificado las propiedades morfológicas de la película y la actividad fotoelectroquímica de la misma; sus resultados revelan una interacción entre estas dos variables. Morand *et al.* [13] y Miyasaka *et al.* [14] variando la temperatura de sinterización o los tratamientos térmicos (sinterización, microondas y fotocurado), respectivamente, efectuados sobre la película cruda que se obtiene por EPD, han mostrado que la etapa de sinterización lleva a un incremento considerable de su actividad fotoelectroquímica y, además es dependiente de la temperatura; los otros tratamientos, que buscan reemplazar la etapa de sinterización, a pesar que incrementan la actividad de los electrodos, no logran los niveles alcanzados con la etapa de sinterización. Waldner y Krýsa [9], Lana-Villarreal *et al.* [11] y, Manríquez y Godínez [3] han estudiado el efecto del tiempo de deposición, aplicando un solo voltaje, sobre el desempeño de la película; sus resultados han mostrado que al aumentar el tiempo de deposición no sólo se altera el espesor y la porosidad de la película, también se afecta su desempeño.

Durante la imposición del potencial para la deposición electroforética catódica, la modificación de la actividad fotoelectroquímica de la película con el tiempo de deposición, ha sido atribuida a la reducción parcial de las partículas de TiO_2 que están siendo depositadas, llevando a la formación de defectos superficiales Ti^{3+} [3]; que ocasionan una variación en las propiedades ópticas (*i.e.* *Band gap*), resistivas (*i.e.* *Film resistance*) y semiconductoras (*i.e.* *Flat band potential*) de la película de TiO_2 formada [3, 9]. La importancia de este fenómeno radica en la aplicabilidad de la película; ya que su

desempeño está controlado por la modificación de las propiedades previamente citadas [3, 7-9].

Sin embargo, en nuestro conocimiento, son pocas las investigaciones que se han enfocado a estudiar la influencia de las variables de deposición, sobre las propiedades de las películas obtenidas, y no existe ningún trabajo que estudie la influencia del campo eléctrico, sobre el desempeño fotoelectroquímico y, las propiedades semiconductoras de las películas de TiO₂ obtenidas por EPD. Con este fin, en el presente capítulo, se evalúa el efecto del campo eléctrico impuesto (φ), sobre la morfología, las propiedades resistivas y semiconductoras, así como en el desempeño fotoelectroquímico de películas de TiO₂ obtenidas por EPD.

4.2 Resultados y Discusión

4.2.1 Deposición y caracterización morfológica de películas de TiO₂ formadas.

En la Figura 22 (a) se presenta la variación de la densidad de corriente, i , que pasa a través del electrodo durante la formación de la película, con el tiempo t , y el campo eléctrico aplicado (φ) para formarla. Al imponer el potencial, en forma instantánea, se registra una corriente alta, que cae rápidamente con el tiempo, debido a que la deposición de la película de óxido de Ti, lleva a un incremento de la caída de potencial a través del electrodo [15] y, posteriormente, la corriente tiende a estabilizarse. Cuando se incrementa φ , la corriente también lo hace, incluso se observa que la corriente a los 40 s depende linealmente de φ , hasta que por encima de 5.0 V/cm, esta corriente se hace independiente de φ . Así mismo, la variación lineal de la masa depositada, m_d , con φ , justo hasta 5 V/cm, Figura 22 (b), está asociada a que son las partículas de TiO₂, las que están transportando la corriente a través del electrolito. Para valores de φ superiores a 5.0 V/cm, la variación de m_d se hace menos pronunciada, y similar a la variación de i en esta región de campo eléctrico. Este comportamiento muestra la presencia de al menos dos zonas con diferente forma de crecimiento de la película, con respecto a φ .

La variación del espesor, l , medido por perfilometría, versus φ , (Figura 22 (c)) muestra que efectivamente la relación lineal se mantiene hasta un φ de 5.0 V/cm, pero a diferencia de i , el incremento de l con φ , después de esta zona, es más pronunciado, mostrando que el crecimiento de la película no se detiene por completo, sino que se modifica. Por otra parte, en el inserto de la Figura 22 (c), se muestra que l vs. m_d , presenta una relación lineal, indicando que la densidad de la película, d_{TiO_2} , no está siendo afectada con φ . La porosidad de la película, γ , en función de φ , es mostrada en la Figura 22 (d), observándose que, con excepción de bajos φ (<2.0 V/cm), γ permanece prácticamente constante en todo el intervalo estudiado. Este comportamiento es contrario al esperado, ya que, la velocidad de formación de la película afecta el empaquetamiento de las partículas y

por tanto su porosidad, entonces sería de esperarse que variando el potencial de formación de la película, la porosidad de ésta, fuera significativamente diferente [15]. Sin embargo, en el presente caso, el efecto del campo eléctrico sobre la porosidad de la película pudo haber sido opacado debido a la alta concentración de partículas en la suspensión.

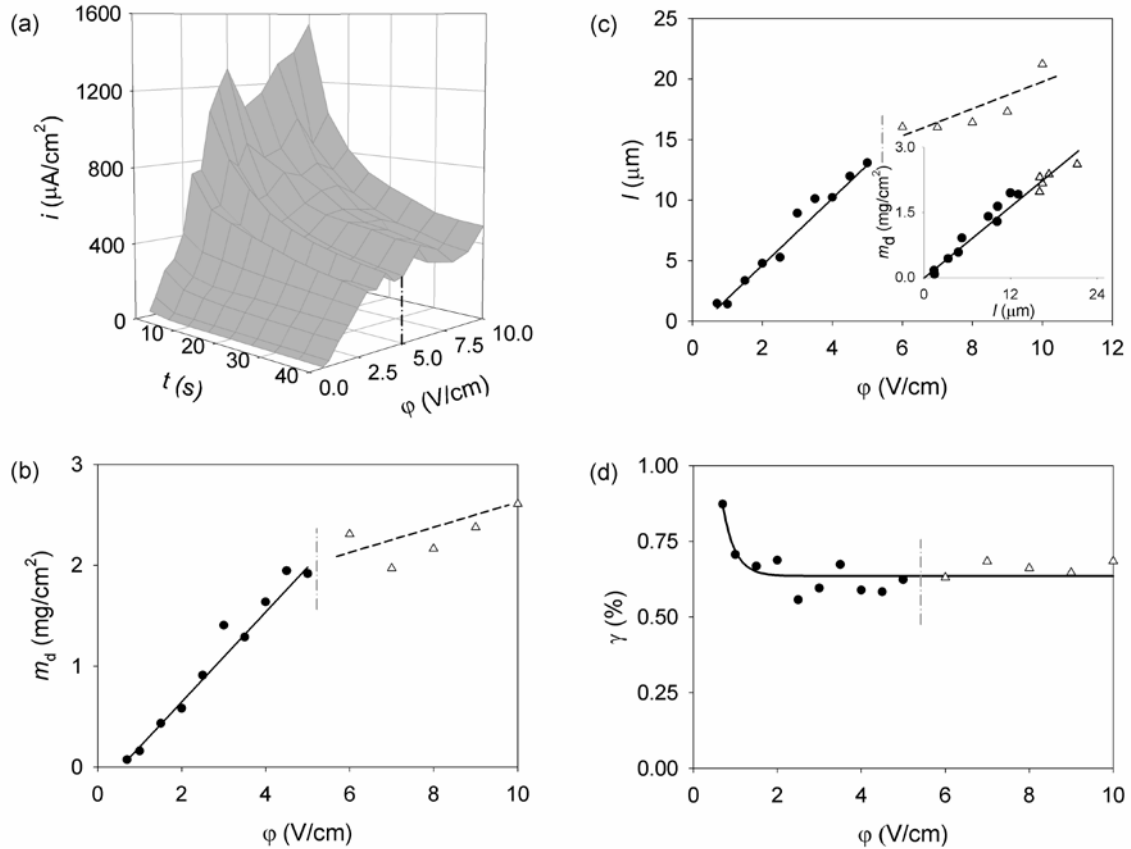


Figura 22. (a) Variación de la densidad de corriente i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), que pasa a través del electrodo de ITO durante la deposición de las partículas de TiO_2 , con el tiempo de deposición t (s) y, el campo eléctrico impuesto ϕ (V/cm); (b) masa depositada m_d (mg/cm^2); (c) espesor de la película l (μm) y; (d) la porosidad de la película γ (%), versus el campo eléctrico impuesto ϕ (V/cm) utilizado para la formación de la película. En el inserto de (c) se presenta la relación entre m_d y l .

De la independencia de γ con el ϕ , no es posible identificar la posible modificación en el crecimiento de la película, que se infiere para ϕ mayores de 5.0 V/cm, (Figura 22). Por esta razón, se utiliza la técnica de SEM, para mostrar los cambios en la morfología de la película depositada. En la Figura 23, se muestran las imágenes de SEM obtenidas para el ITO (hidroxilado) y las películas preparadas a diferentes ϕ . Las imágenes de SEM indican la presencia de tres etapas de crecimiento con ϕ (Figura 23), que muestran claramente el efecto de ϕ sobre la morfología de la película. *Etapa I)* A bajos ϕ ($\phi \leq 2.0$ V/cm), se presenta la nucleación e inicia el de la película, donde las partículas se empiezan a adherir al sustrato y formar aglomerados, llevando a un crecimiento en las tres dimensiones, engrosando la película hasta que una superficie homogénea es alcanzada. *Etapa II)* Con el

incremento de φ ($3.0 \leq \varphi \leq 5.0$ V/cm), el crecimiento continúa principalmente de forma unidireccional, llevando a un continuo engrosamiento del depósito. Es en estas dos zonas donde se aprecia una dependencia lineal de i , m_d , y l (Figuras 22(a, b y c)), con φ . *Etapa III*) finalmente, cuando se supera un φ ($\varphi \geq 6.0$ V/cm), la forma de crecimiento se modifica considerablemente, y nuevamente se empiezan a depositar pequeños aglomerados de partículas, que incrementan en tamaño con φ , afectando la morfología de la película.

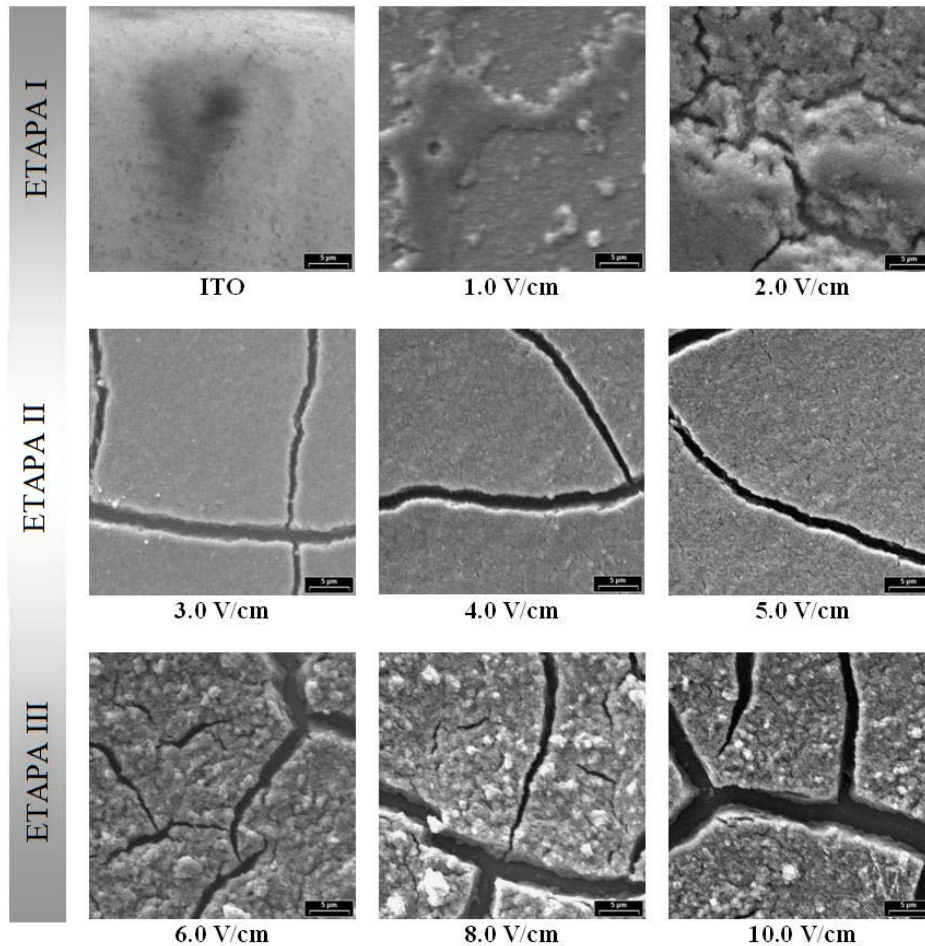


Figura 23. Imágenes de SEM, obtenidas a 3500 X, del ITO (hidroxilado) y las películas de TiO_2 formadas a diferentes φ (V/cm).

La modificación en la forma de crecimiento de las películas podría estar asociada al siguiente fenómeno: a estos valores de potencial ($\varphi \geq 6.0$ V/cm), la cinética de crecimiento en las primeras etapas, es tan rápida que ocasiona un gradiente de partículas de TiO_2 en la superficie, causando un depósito heterogéneo, el cual modifica su morfología, por la variación del pH interfacial provocado por la reducción electroquímica simultánea del agua [15]. El incremento del pH en la superficie del electrodo, da origen a la desestabilización de las partículas, debido a que se disminuye el exceso de carga superficial de las mismas [20], permitiendo la formación de aglomerados que llevan a un incremento de la rugosidad de la superficie del electrodo (Figura 23 para 6-10 V/cm).

En el Anexo II se encuentran las micrografías obtenidas para las películas de TiO_2 preparadas, las dos primeras etapas pueden ser diferenciadas claramente, pero en la tercer etapa, sencillamente se observa un incremento en el agrietamiento en la superficie de las películas.

Para estudiar la influencia de φ sobre la actividad fotoelectroquímica y, las propiedades semiconductoras y resistivas de las películas de TiO_2 formadas por EPD, a continuación se presenta la caracterización electroquímica de las mismas. Es importante señalar, que aquellas películas formadas a $\varphi < 2.0$ V/cm, no serán consideradas en la caracterización presentada a continuación, debido a que no se alcanzó a recubrir completamente la superficie (Figura 23). Además, al igual que en la Figura 22, para las películas obtenidas a φ mayores de 5 V/cm, se mantendrán los símbolos sin llenar, con el fin de mantener presente las modificaciones en el crecimiento de la película, ocasionadas por el φ .

4.2.2 Propiedades resistivas. Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas de TiO_2 , se llevaron a cabo a 5 potenciales, E_s ($E_s = E_{\text{OCP}}$, 0.0 V, 0.25 V, 0.50 V y, 0.75 V), los cuales se impusieron durante 20 minutos para estabilizar las interfases. El intervalo de potenciales de E_s corresponde a la zona donde no ocurren reacciones faradaicas en el TiO_2 [3]. Los espectros de EIS fueron obtenidos con amplitud de la perturbación sobre E_s de ± 10 mV/s, y en un intervalo de frecuencias de 10 kHz hasta 10 mHz. A manera de ejemplo, se presentan los espectros de Nyquist y Bode, obtenidos, con un $E_s = E_{\text{OCP}}$, para el ITO, y las películas de TiO_2 , preparadas por Dr. Blade y EPD ($\varphi = 2.0$ V/cm), Figura 24.

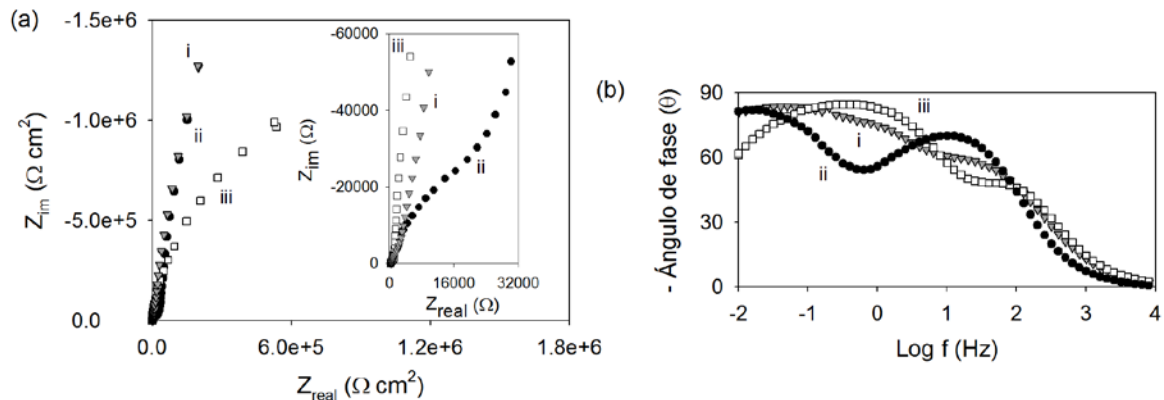


Figura 24. Espectros de impedancia obtenidos al E_{OCP} , para el ITO (▼) y, Películas de TiO_2 , preparadas por EPD ($\varphi = 2.0$ V/cm) (●) y, por Dr. Blade (□). En la figura (a) se presentan los diagramas de Nyquist, y en (b) los diagramas de Bode.

Los espectros de EIS presentados en la Figura 24, son similares a los informados para este tipo de películas [3, 21]. Todas las películas, incluyendo el ITO, Figura 24*i*, mostraron la presencia de dos constantes de tiempo, y la frecuencia a la cual aparecen, es

dependiente del método de fabricación de las películas, como se observa en la Figuras 15 *ii* y *iii*; las películas obtenidas por EPD presentan un retraso en la formación de la segunda constante de tiempo (bajas frecuencias), Figura 15*ii*. Esta última representa un comportamiento capacitivo, alcanzando ángulos de fase, θ , muy cercanos a 90° y elevados valores de Z_{im} .

En las películas formadas por EPD, la frecuencia a la cual se presenta la primera constante de tiempo (frecuencias intermedias), mostró ser dependiente de ϕ , disminuyendo la frecuencia en que ésta aparece, conforme ϕ se incrementa, Figura 25 (a-b). Además, los ángulos de fase disminuyen con el incremento de ϕ , mientras que para la segunda constante de tiempo, son prácticamente independientes, alcanzando valores de θ muy cercanos a 90° . El bucle formado a frecuencias intermedias en los diagramas de Nyquist, Figura 25 (a), se hace más pequeño, conforme ϕ se incrementa, mostrando una disminución en la resistencia asociada a este proceso.

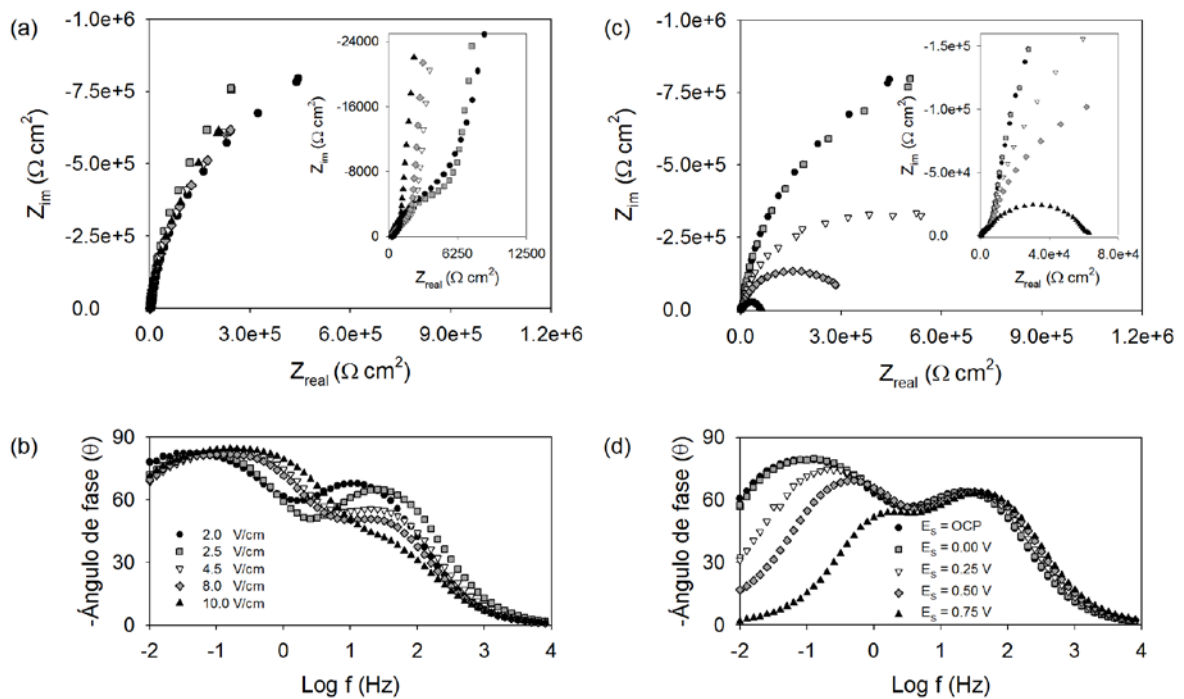


Figura 25. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d), obtenidos (a, b) a E_{OCP} , para películas de TiO_2 preparada por EPD a diferentes ϕ (indicados en la Figura) y; (c, d) a diferentes E_s (indicados en la Figura), para una película de TiO_2 preparada por EPD ($\phi = 4.0$ V/cm).

El efecto de E_s sobre los espectros de impedancias de las películas de TiO_2 , se presentan a manera de ejemplo en las Figuras 25 (c-d), para una película preparada por EPD ($\phi = 4.0$ V/cm). La primera constante de tiempo mostró ser independiente de E_s , afectando sólo a la segunda constante de tiempo, que podría ser asociada a las reacciones que ocurren en la superficie de la película de TiO_2 . Donde un incremento de E_s , lleva a una disminución del valor de θ hasta valores inferiores a 45° , Figura 25 (d) y, a un cambio en el

segundo bucle de los diagramas de Nyquist, Figura 25 (c), disminuyendo notoriamente los valores de Z_{im} , hasta formar un semicírculo. Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos equivalentes, con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los espectros experimentales a un circuito eléctrico equivalente, *cee*, permitiendo asociar sus componentes, a parámetros físicos del electrodo en estudio.

4.2.2.1 *Ajuste del cee y análisis de los espectros de impedancia.* En las películas nanoestructuradas de TiO₂, el electrolito puede permear a través de toda la membrana, conformada por las partículas de TiO₂ interconectadas, entrando en contacto con el sustrato conductor [21], por esto, la presencia de las dos constantes de tiempo observadas en las películas de TiO₂, son asignadas a: la capacitancia generada en la interfase superficie descubierta del ITO/solución, que se presenta a frecuencias intermedias y, la capacitancia asociada a la reacciones que ocurren en la superficie del TiO₂, a bajas frecuencias [21]. Una evidencia de esto, es lo observado en las Figura 25 (c-d), donde el comportamiento de la primera constante de tiempo no es afectado por E_s , mientras la segunda constante, que se comporta como casi un capacitor a bajos E_s , se hace más resistiva conforme E_s incrementa.

El circuito eléctrico equivalente, *cee*, que se muestra en la Figura 26 (a), permite un buen ajuste ($\chi^2 \sim 10^{-5}$) a los diagramas de EIS experimentales (utilizando el software Boukamp), en todo el intervalo de frecuencias estudiado, Figura 26 (b). Donde, R_s es la resistencia de la solución, R_1 es la resistencia de la membrana de TiO₂, y CPE_{ITO} es el elemento de fase constante asociado a la superficie de ITO en contacto con la solución, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^{n_{ITO}} Q_{ITO}]$, n_{ITO} compensa la no homogeneidad del sistema y, Q_{ITO} es la capacitancia asociada a la interfase superficie descubierta del ITO/Electrolito. R_3 y CPE_3 son la resistencia a la transferencia de carga del TiO₂ y, el elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la capa porosa de la película, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE_3} = 1/[(j\omega)^{n_3} Q_3]$, de forma análoga se definen n_3 y Q_3 . En la figura 26 (b) se presenta la contribución de los elementos del circuito equivalente al ajuste de los espectros obtenidos para una película de TiO₂ ($\varphi = 4.0$ V/cm), mostrando que a frecuencias intermedias domina la capacitancia de la interfase ITO/solución, pero a bajas frecuencias dominan los fenómenos que ocurren en la interfase TiO₂/solución.

Los diagramas de EIS obtenidos para las película de TiO₂ formadas a los diferentes campos eléctricos (φ) y evaluados a diferentes potenciales de estabilización, (E_s), fueron modelados con el *cee* de la Figura 26 (a). En el inserto de la Figura 27 (a), se presenta la dependencia de n_{ITO} con el φ , a diferentes E_s . Debido a que n_{ITO} sólo toma valores dentro del intervalo de 0.86 y 0.93, se asume que el comportamiento de este elemento de fase

constante es muy similar al de un capacitor ideal, por lo que $Q \approx C$, donde C es la capacitancia asociada a la superficie descubierta de ITO/Electrolito, obtenida del ajuste de los espectros de EIS. En la Figura 27 (a) se observa un pequeño incremento de Q_{ITO} , probablemente causado por una disminución en el área de la superficie de ITO expuesta. En cuanto a R_1 , en la Figura 27 (b), se muestra que disminuye con ϕ , lo que puede estar relacionado con el incremento en la densidad de donadores dentro de la película de TiO_2 , conforme ϕ se incrementa, como lo informaron Manríquez y Godínez, para las películas preparadas por EPD a diferentes tiempos de deposición [3].

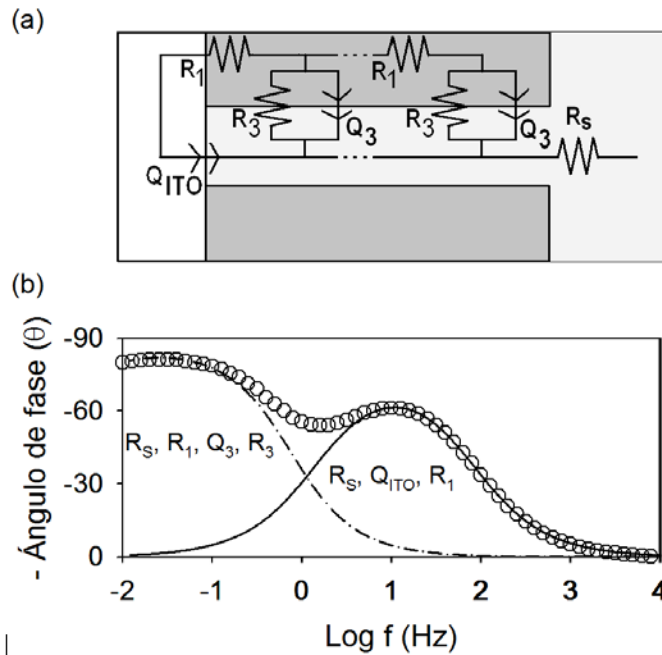


Figura 26. (a) *cee* empleado para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente [21]. (b) un ejemplo de la calidad del ajuste (\circ datos experimentales; líneas, valores de impedancia obtenidos con el *cee*, las componentes del *cee* están indicadas en la figura).

En el inserto de la Figura 27 (c), se presenta la dependencia de n_3 con ϕ , a diferentes E_s . En general, n_3 también presenta valores cercanos a 1.0, especialmente a altos ϕ , pero con el incremento de E_s , el valor de n_3 es cercano a 0.8, especialmente para películas preparadas a bajos ϕ , evidenciando la rugosidad y/o porosidad de la superficie de TiO_2 . En la Figura 27 (c) se presenta a Q_3 en función de ϕ , manteniéndose prácticamente constante para todas las películas. En la Figura 27 (d), se presenta la variación de R_3 con ϕ y, con E_s , mostrando un comportamiento muy particular, en general, cuando E_s se incrementa, R_3 disminuye, esta dependencia es característica para cada una de las películas. Cuando $\phi \leq 5.0$ V/cm, la disminución de R_3 es proporcionada con E_s , pero cuando $\phi > 5.0$ V/cm, esta variación se presenta especialmente cuando $E_s = 0.75$ V. El valor de R_3 , a un $E_s = 0.75$ V, es sólo ligeramente dependiente de ϕ , lo que indica que las modificaciones durante la formación electroforética de la película, no afectan la transferencia de carga en

la interfase TiO_2 /Solución, sino el transporte de los e^-_{BC} a través de la membrana de óxido formada. La presencia de dos comportamientos de R_3 con φ , puede estar asociada a la variación en la morfología observada mediante las imágenes de SEM (Figura 23), ya que esta resistencia está asociada a los fenómenos superficiales que ocurren en la interfase TiO_2 /Solución,

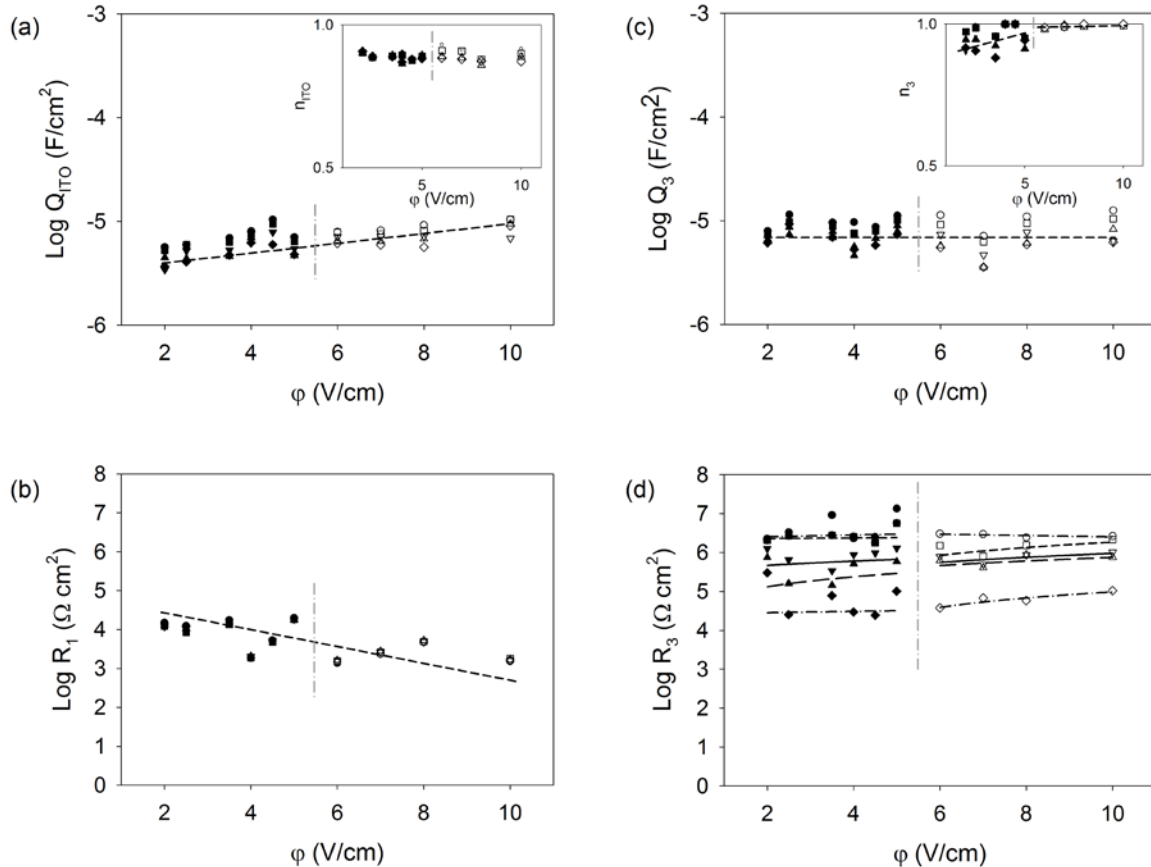


Figura 27. Valores de los ajustes de los elementos del *cee* (Figura 26), en función de φ , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, con las películas de TiO_2 EPD, a diferentes E_s . (a) Q_{ITO} , inserto de la figura n_{ITO} ; (b) R_1 ; (c) Q_3 , inserto de la figura n_3 y; (d) R_3 .

4.2.3 Propiedades semiconductoras. Se ha encontrado que el TiO_2 P-25 es un semiconductor *tipo n*, debido a la presencia de vacancias de oxígeno [22], y de defectos Ti^{+3} en la red [3]. Con esta consideración, la densidad de donadores, N_d , y el potencial de banda plana, E_{fb} , pueden ser medidos empleando la relación de Mott-Schottky, M-S. Por otra parte, el uso de estas gráficas ha sido objeto de controversia, debido a que generalmente se asume que las nanopartículas de óxidos semiconductores, no pueden soportar una región de carga espacial, por su pequeño tamaño [23-24]. No obstante, en las películas nanoestructuradas, las partículas están interconectadas entre sí (que se logra durante la etapa de sinterización), formando una membrana porosa que podría permitir, la formación de una región de carga espacial; es por esto, que el análisis de M-S continúa

siendo empleado para evaluar las propiedades semiconductoras de películas nanoestructuradas [25-26].

El barrido cíclico del potencial en las mediciones de capacitancia (en 1 kHz), se inició a partir del potencial de estabilización E_s (impuesto, inicialmente durante 20 minutos, para estabilizar las interfases) hasta -0.18 V (Valor de E_{OCP} promedio para las películas), y luego se invirtió la dirección de barrido hasta nuevamente E_s . La velocidad del barrido, v , del potencial de medición, E_m , fue de 200 mV/s y, la amplitud de la perturbación ac fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga, C_{SC} , se calculó asumiendo: $C = 1/(\omega Z_{im})$. Donde C es la capacitancia obtenida del experimento y, está compuesta por C_{SC} en serie con la capacitancia de Helmholtz, C_H ; ω es la frecuencia angular y, Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_{SC} puede ser derivada de la ecuación 4, donde C_H es considerada como un valor constante de 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [27].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (4)$$

En la Figura 28 (a), se presentan los diagramas de C_{SC}^{-2} vs. E_m , obtenidos para la película de TiO₂ formada por EPD a un ϕ de 4.0 V/cm, a diferentes E_s y con barridos de potencial de caracterización cíclico. La dependencia lineal entre C_{SC}^{-2} y E_m ($-0.18 \leq E_m \leq 0.1$ V), es prácticamente independiente, del E_s y de la dirección del barrido de potencial. En la Figura 28 (b) se presentan los diagramas M-S obtenidos para i) película obtenida por Dr. Blade y, para las películas obtenidas por EPD a ϕ de ii) 2.0 V/cm, iii) 2.5 V/cm, iv) 3.5 V/cm y, v) 5.0 V/cm; realizados a un E_s 0.50 V. Se observa que a medida que se incrementa ϕ , las capacitancias se hacen más grandes, pero la región lineal se mantiene aproximadamente en la misma zona de potenciales que se observan en la Figura 28 (a). La pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, lo que indica que las películas anódicas se comportan como un semiconductor *tipo n*, por lo que el N_d y el E_{fb} pueden ser calculados en este intervalo de potencial, con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (5).

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (5)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} 1/mol), N_d (cm^{-3}) es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa (50, informada para el TiO₂ P-25 [28]), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m), E_m (V) es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} (V) es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/K mol), y T la temperatura absoluta en Kelvin (~ 298 K).

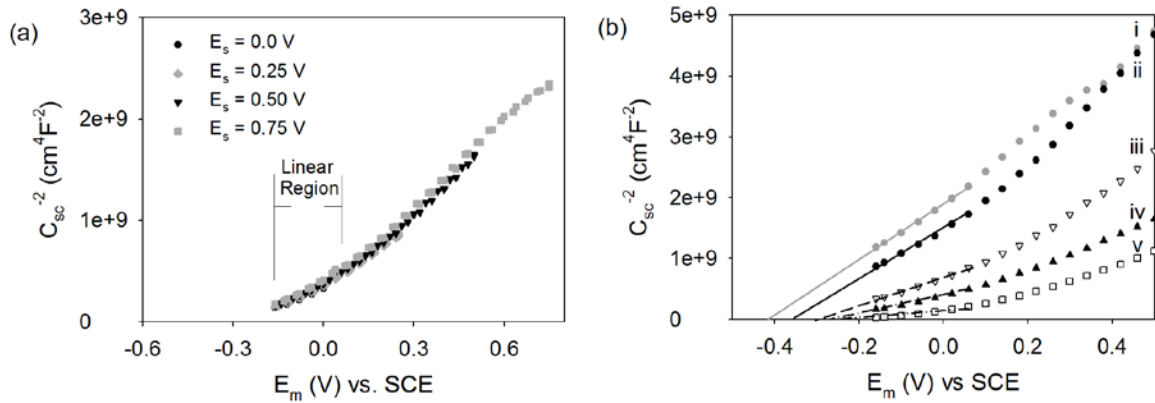


Figura 28. Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4F^{-2}) vs. E_m (V), obtenidas para (a) una película de TiO₂ formada por EPD (4 V/cm) a diferentes potenciales de estabilización de las interfases, E_s (0.0, 0.25, 0.5, 0.75 V) y; (b) para i) película obtenida por Dr. Blade y, para las películas obtenidas por EPD a ϕ de ii) 2.0 V/cm, iii) 2.5 V/cm, iv) 3.5 V/cm y, v) 5.0 V/cm.

Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se realiza un ajuste a una línea recta en la zona de potenciales entre -0.18 V y 0.1 V, por medio de la ecuación (5), asumiendo la contribución del tercer término dentro del paréntesis, despreciable a temperatura ambiente.

Los valores de N_d obtenidos para las películas formadas se encuentran dentro del mismo rango de magnitud a los reportados para el TiO₂ [3, 11, 29]. Además, los valores de N_d y E_{fb} para la película obtenida por Dr. Blade (Figura 29) son inferiores a los obtenidos para las películas formadas por EPD, debido a las modificaciones en las propiedades del TiO₂ ocasionadas por el método empleado para formar la película. Adicionalmente, N_d depende de ϕ y, su valor crece conforme se incrementa ϕ , hasta un ϕ de 5.0 V/cm, Figura 29 (a), desde este valor, la variación de N_d no es monotonía, aunque si presenta valores mayores a los obtenidos a un ϕ de 2.0 V/cm. Por otra parte, el E_{fb} , determinado por M-S, en función de ϕ , se hace menos negativo con el incremento de ϕ (Figura 29 (b)), comportamiento que sólo se mantiene hasta un ϕ de 5.0 V/cm, después del cual, y de forma similar a N_d , la variación de E_{fb} presenta una tendencia desordenada. Ya que la C_{SC} , es una capacitancia que se forma debido a la distribución de portadores de carga, en una región de carga espacial dentro del semiconductor, y se mide en la interfase TiO₂/Electrolito, este comportamiento podría estar asociado a lo observado en la Figura 23, donde se mostró que la superficie de los electrodos presenta agrietamiento y, formación de aglomerados de partículas de TiO₂. Entonces, todo esto, puede ser la causa del comportamiento desordenado observado para ϕ mayores a 5 V/cm.

Cuando en el TiO₂ se presentan defectos como vacancias de oxígeno, o Ti^{3+} en la red del material, se incrementa el número de especies donadoras dentro del semiconductor, modificando las propiedades semiconductoras del óxido [3]. La presencia de estas especies donadoras, generan estados cuya energía se encuentra dentro de la energía de brecha entre

las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 , dando origen a la generación de los llamados estados superficiales [3, 22, 30-36]. Entonces, se podría relacionar la variación en estas dos propiedades (E_{fb} y N_d) con el φ empleado, a las modificaciones que se están originando durante la formación electroforética de la película de óxido; como la generación de estados superficiales dentro de las partículas de TiO_2 . Además, debido a que durante la EPD se está incrementando el número de donadores dentro del TiO_2 , por la generación de especies Ti^{3+} [3], que tienen una energía inferior a la banda de conducción de TiO_2 , el potencial electroquímico de los electrones dentro del TiO_2 (que podría relacionarse a E_{fb}) es modificado, haciéndolo cada vez menos negativo.

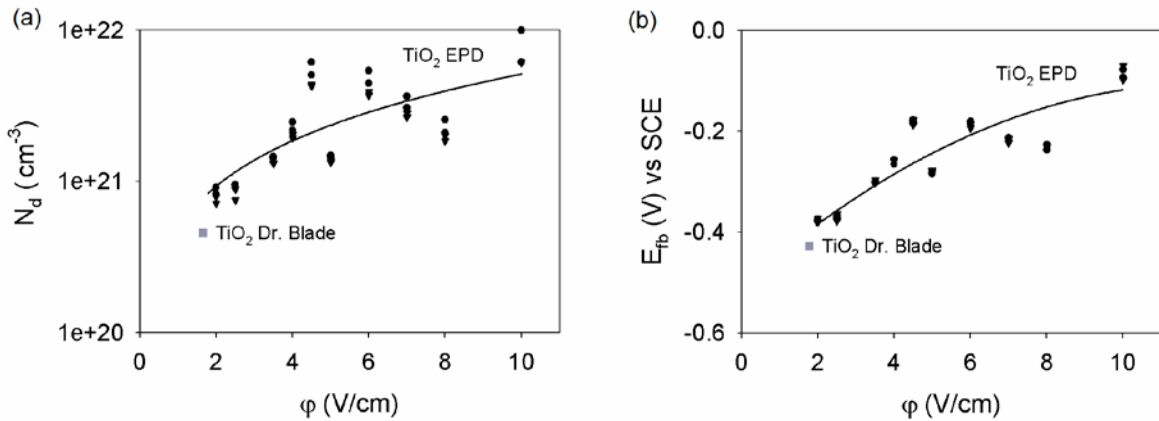


Figura 29. Variación de las propiedades semiconductoras (a) N_d y (b) E_{fb} , de las películas de TiO_2 formadas por EPD-catódica, en función de φ . Los valores estimados para la película formada por Dr. Blade también son indicados en la figura de forma comparativa.

Debido a que los estados superficiales no sólo afectan las propiedades semiconductoras, sino que también modifican el transporte de electrones a través de la membrana de TiO_2 , causando una disminución en la difusión de los electrones hacia el ITO [3, 30-36]; el desempeño fotoelectroquímico de las películas de TiO_2 está determinado por el φ empleado para su formación. Con el fin de elucidar este comportamiento, y a la vez ratificar la formación de estados superficiales dentro del TiO_2 , a continuación se presenta la caracterización fotoelectroquímica de las películas de óxido.

4.2.4 Caracterización fotoelectroquímica.

4.2.4.1 *Espectroscopia de fotocorrientes.* Para determinar la energía de brecha entre las bandas de conducción y de valencia, E_g , de las películas de TiO_2 EPD, se obtuvieron los espectros de fotocorriente de las películas de TiO_2 preparadas por EPD, a diferentes campos eléctricos φ (V/cm), en una solución acuosa 0.50 M K_2SO_4 . La eficiencia de conversión a corriente de los fotones incidentes, IPCE (*incident photon to current efficiency*) fue estimada empleando la ecuación (7) [3],

$$IPCE = \frac{1240 \times I_{f,\lambda}}{\lambda \times \phi_0} \quad (7)$$

Donde $I_{f\lambda}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) es la densidad de fotocorriente a la longitud de onda del fotón incidente λ (nm) y, ϕ_0 (W/m^2) está relacionado con flujo de fotones incidentes.

El ITO mostró bajas fotocorrientes, aún para $\lambda < 350$ nm. La región de absorción, para las películas obtenidas por EPD, sólo se presenta para $\lambda < 400$ nm, lo que es esperado para el TiO₂ P25, cuyo E_g está informado en 3.15 eV [38]. Manríquez y Godínez [3], informaron que durante la deposición de las partículas de TiO₂, el espectro de absorción del TiO₂ fue llevado hasta la zona visible (450 nm), debido a la formación de especies dopantes Ti³⁺.

El valor de E_g de las películas de TiO₂, es estimado a través de la ecuación (8):

$$(ICPE \times h\nu)^m = (h\nu - E_g) \quad (8)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente y, m es una constante que puede tomar el valor de 2, para transiciones directas o de $1/2$ para transiciones indirectas. De acuerdo con Di Quarto *et al.* [39] y, Fernández *et al.* [40], el E_g de películas de TiO₂ se determina empleando $m = 1/2$. De la extrapolación de las líneas rectas en las gráficas de $(ICPE \times h\nu)^m$ vs. $h\nu$, se obtienen el valor de E_g . En el Anexo III se ilustra el procedimiento empleado para el cálculo de E_g .

La variación de los E_g (eV), obtenidos para las películas formadas, en función del ϕ (V/cm), son mostrados en la Tabla 1. Los valores de E_g mostraron ser dependientes de ϕ , y menores que el valor comúnmente informado para el TiO₂ P-25 en polvo, 3.15 eV [38]; indicando que durante la EPD se está modificando el TiO₂, generando estados superficiales dentro de la brecha entre las bandas, y con energía cercana a la banda de conducción del TiO₂ (debido a la conducción *tipo n*, encontrada en la sección anterior).

Tabla 1. Variación de E_g (eV) con ϕ (eV), para transiciones indirectas ($m = 1/2$).

ϕ (V/cm)	TiO ₂ *	ITO	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10
E_g (eV)	3.15	3.58	3.08	3.15	3.23	3.14	2.94	3.01	2.99	2.97	2.94

*Valor informado para el TiO₂ P-25 [39].

4.2.4.2 Voltamperometría de barrido lineal. En la Figura 30 (a) se muestra, a manera de ejemplo, la fotocorriente obtenida en los voltamperogramas de barrido lineal realizados con algunas películas de TiO₂. Debido a que el área superficial de las películas es diferente para cada una, la corriente se normalizó por el peso de TiO₂ expuesto a la solución y no por el área geométrica expuesta, por ello las unidades son A/mg.

En los voltamperogramas obtenidos, la fotocorriente incrementa rápidamente con el aumento del potencial, debido a que se favorece la separación de los pares $e^-_{\text{BC}}-h^+_{\text{BV}}$, hasta llegar a un punto donde la velocidad de separación de los transportadores de carga se

igual a la velocidad de la reacción anódica (evolución de oxígeno, en este caso), dando origen a una meseta de corriente. Este comportamiento fue observado para todas las películas. La fotocorriente en la meseta de los voltamperogramas de barrido lineal, i_{fm} , se encuentra graficada en función del φ aplicado para la formación de la película, Figura 29 (b). i_{fm} se puede interpretar como una medida de la actividad fotoelectroquímica de la película, ya que representa un valor mixto entre la velocidad con que ocurre la reacción de oxidación, en la superficie de la película de TiO₂, y el transporte de los electrones al contacto trasero del electrodo [41]. Al incrementar el campo eléctrico, la actividad de la película se ve comprometida, disminuyendo rápidamente hasta alcanzar un valor límite; Identificando que, las modificaciones que ocurren durante la EPD de la película de TiO₂, que modificaron las propiedades semiconductoras de la película (Tabla 1), están comprometiendo su actividad.

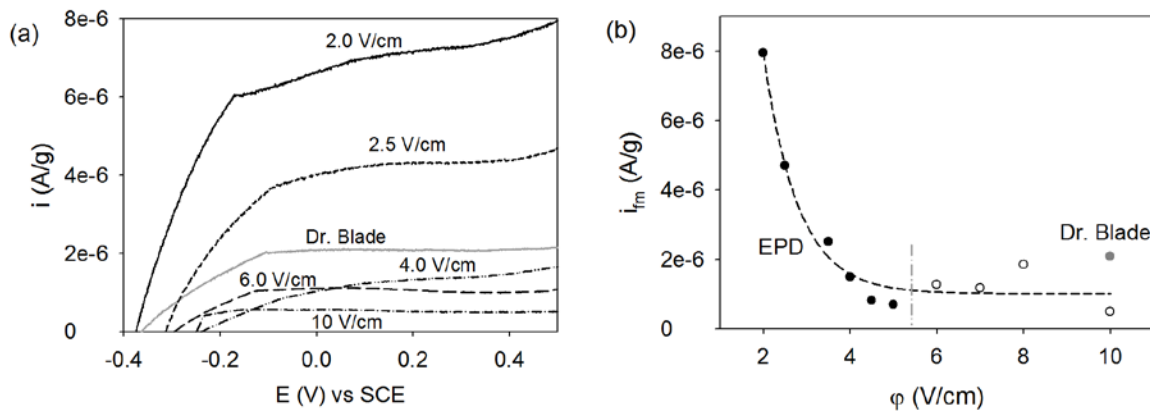


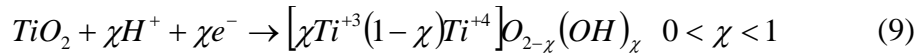
Figura 30. (a) Curvas de fotocorriente, i_f (A/g) vs. E (V) obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas por Dr. Blade y EPD a diferentes φ , indicados en la Figura y; (b) variación de i_{fm} con el φ en que se forma la película, (●, ○) películas preparadas por EPD y, (●) Película obtenida por Dr. Blade.

El potencial de corriente nula, generalmente es asumido como el potencial de banda plana, E_{fb} , del TiO₂ [42]. En la Tabla 1 (VL^*), se representa la variación de E_{fb} con el φ al cual se formó la película de TiO₂ obtenidos por voltamperometría lineal, mostrando un comportamiento similar al obtenido por M-S. En general, el valor de E_{fb} (VL^*) se hace menos negativo conforme φ se incrementa. Además, también se muestra el valor de E_{fb} estimado para la película preparada por Dr. Blade, presentando un valor similar al de la película formada a $\varphi = 2.0$ V/cm. Los valores de E_{fb} estimados por la técnica de voltamperometría, son cercanos, a los obtenidos por M-S (Tabla 2) con diferencias de sólo unos cuantos milivoltios, en la mayoría de los casos. La variación en el valor de E_{fb} con φ , es debido a la formación de estados superficiales, durante la deposición de las partículas de TiO₂, cuya energía se encuentra dentro del E_g del TiO₂, lo que está causando la variación de E_{fb} y, de la actividad de la película.

Tabla 2. Variación de N_d (1/cm³) y, E_{fb} (V) con el ϕ con el que es formada la película de TiO₂. Para diferentes potenciales de estabilización, E_s .

ϕ (V/cm)	Dr. Blade	2.0	2.5	3.5	4.0	4.5	5.0	6.0	7.0	8.0	10.0
$-E_{fb}$ (V) vs. SCE	0.36	0.37	0.32	0.22	0.24	0.23	0.23	0.30	0.41	0.27	0.25

En un trabajo anterior, Manríquez y Godínez [3] propusieron que durante la deposición catódica de partículas de TiO₂, empleando la técnica de EPD, se generan especies Ti³⁺, debido a la reducción superficial del TiO₂ mediante la ecuación (9):



Los niveles energéticos generados por estos defectos (Ti³⁺), se les ha atribuido una energía de 0.90 eV, que está por debajo de la banda de conducción [31], la cual es una energía intermedia entre los estados superficiales poco profundos (0.1-0.6 eV, por debajo de la banda de conducción [43]) y profundos (1.3-1.8 eV, por debajo de la banda de conducción [43]). Para corroborar su presencia dentro de las películas de TiO₂, a continuación se presentan los trasientes de fotocorrientes obtenidos.

4.2.4.3 Cronoamperometría. A manera de ejemplo, en la Figura 31 (a), se muestran las fotocorrientes obtenidas en las pruebas de cronoamperometría, para las películas preparadas a diferentes ϕ , así como para la película formada por Dr. Blade. En la Figura 31 (a) después de 200 s imponiendo un potencial de 0.5 V en la oscuridad, cuando se ilumina el electrodo, se presenta inicialmente, un pequeño, pero rápido, incremento de corriente, **A**; posteriormente, el incremento de corriente se modifica, **B**, mostrándose dependiente con el tiempo, hasta alcanzar un valor estacionario, **C**. Finalmente, cuando se deja de iluminar el electrodo, la corriente cae rápidamente, **D**, hasta alcanzar su valor en la oscuridad. Este comportamiento es más evidente para las películas obtenidas por EPD (Figura 31 (a)). Según Radecka *et al.* [44], esto es atribuido a la disminución en la recombinación dentro de la película; pero otros investigadores [35-36, 45], han atribuido este comportamiento a la presencia de estados superficiales profundos. No obstante, en el caso aquí estudiado, el mismo comportamiento fue presentado por la película depositada por Dr. Blade, lo que muestra que este fenómeno podría deberse a la baja intensidad de la iluminación [45]. Por otra parte, el hecho de que este comportamiento sea más evidente en las películas preparadas por EPD, hace que sea plausible atribuir este comportamiento a la presencia de estados superficiales dentro del TiO₂, generados durante la EPD [35-36]. Así, el incremento de corriente es lento, debido a que los electrones quedan atrapados en estos estados superficiales y, la corriente se estabiliza sólo cuando se alcanza un equilibrio entre la difusión de los e^-_{BC} hasta el ITO, la reacción de oxidación del H₂O sobre el TiO₂, la recombinación y, el atrapamiento y liberación de los e^-_{BC} en los estado superficiales [35-36].

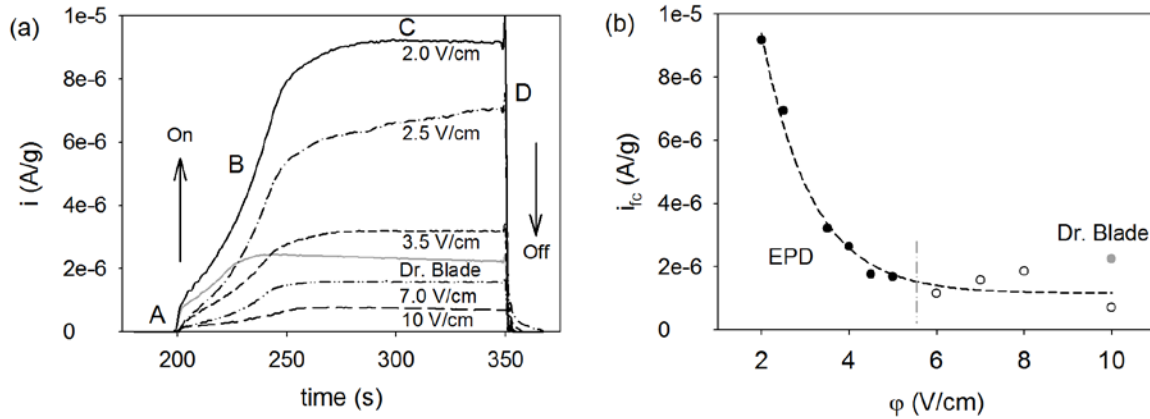


Figura 31. (a) Variación de la fotocorriente, i_{fc} ($\mu\text{A/g}$) con el tiempo, obtenidas de los cronogramas a 0.50 V, a diferentes ϕ (V/cm), indicados en la figura, y (b) variación de i_{fc} con el ϕ en que se formó la película, (●, ○) películas preparadas por EPD y (●) Película obtenida por Dr. Blade.

La densidad de corriente alcanzada a los 150 s de iluminación, i_{fc} , en función de ϕ (V/cm), se muestra en la Figura 31 (b). El comportamiento encontrado es similar al observado para i_{fm} , en la Figura 30 (b). La disminución de i_{fc} con incremento de ϕ , muestra que las modificaciones que están ocurriendo durante la deposición electroforética de las películas de TiO_2 , comprometen la actividad fotoelectroquímica de las mismas.

El efecto de los estados superficiales sobre los trasientes de fotocorrientes, ha sido previamente informado [32, 34-35]. Los estados superficiales generados por los defectos que provoca la discontinuidad en la superficie del material, están originalmente presentes en el TiO_2 [34, 37], y no son los causantes de la respuesta retardada presentada en la fotocorriente (Figura 31 (a)), sino los estados superficiales profundos, generados durante la EPD [3]. Estos estados superficiales profundos, son progresivamente llenados por los e^-_{BC} atrapados en los estados superficiales poco profundos. Así con el tiempo, sólo una parte de los fotoelectrones, incluyendo la liberación de algunos e^-_{BC} atrapados en estados superficiales poco profundos, son transportados hacia el ITO, antes de que los estados superficiales profundos estén completamente llenos, como se ilustra en la Figura 5 del Capítulo 1. Además, la liberación de estos e^-_{BC} atrapados, en estados superficiales profundos, puede llegar a ser muy lenta, dándole tiempo a que éste sea tomado por una especie en la solución [37], que para el caso en estudio, sería el O_2 , generado por la oxidación del agua con los h^+_{BV} fotogenerados dentro del TiO_2 ; ocasionando además, la disminución en el desempeño fotoelectroquímico de las películas.

4.2.4.4 Potencial de circuito abierto, E_{OCP} . La variación del E_{OCP} con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación, para el ITO y algunas películas de TiO_2 , que representan el comportamiento encontrado para todas la películas evaluadas, se encuentra graficada en la Figura 32 (a). Cuando el electrodo es iluminado, los e^-_{BC} se acumulan en el

TiO_2 y, el E_{OCP} se hace más negativo hasta que el equilibrio es alcanzado, llegando a un valor estacionario, posteriormente, la luz es apagada, y el E_{OCP} se hace menos negativo, variando asintóticamente hasta alcanzar el E_{OCP} de equilibrio en la oscuridad. Es de resaltar que, al igual que para los trasientes de fotocorrientes, las películas formadas por EPD, presentan una respuesta retardada, requiriendo de más tiempo para alcanzar un valor de potencial estacionario (fenómeno que puede estar asociado al incremento de trampas en la membrana de TiO_2), a comparación con la película preparada por Dr. Balde. La variación del E_{OCP} , cuando la luz es apagada, puede ser representada mediante la ecuación (10) [46].

$$E_{\text{OCP}}(t) = E_{\text{OCP}}(0)t^{-b} \quad (10)$$

En donde, $E_{\text{OCP}}(0)$ es el potencial de circuito abierto en equilibrio durante la iluminación; t , es el tiempo transcurrido desde que se apaga la luz, $E_{\text{OCP}}(t)$ es el potencial de circuito abierto a cada tiempo t y; b , es una constante, que puede ser asociada a la recombinación de los electrones, o a la presencia de estados superficiales en el electrodo.

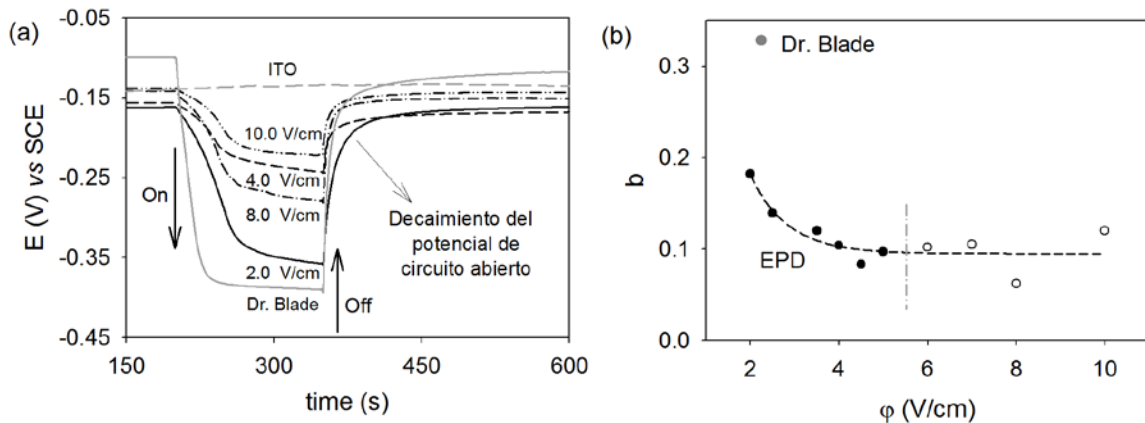


Figura 32. (a) Variación de E_{OCP} con el tiempo en presencia y ausencia de iluminación, y (b) variación de b con el ϕ (V/cm) en que se formó la película (◐, ◑) películas preparadas por EPD y, (●) Película obtenida por Dr. Blade.

Las películas crecidas a los diferentes campos eléctricos (ϕ) muestran una variación del $E_{\text{OCP}}(t)$ que se ajusta adecuadamente a la ecuación (10). En la Figura 32 (b), el valor de b , estimado para cada película, en función de ϕ , muestra sólo una pequeña variación en todo el intervalo estudiado. El valor de b obtenido para la película preparada por Dr. Blade es mayor al valor de b obtenido para las películas preparadas por EPD, indicando que la recombinación es menor en las últimas, o que existe una gran concentración de estados superficiales, generados durante la formación electroforética de las películas de TiO_2 [3]. Ya que los estados superficiales profundos, causantes de la respuesta retardada en los trasientes de fotocorrientes, requieren de más tiempo para la liberación de los e^-_{BC} atrapados, es de esperarse, que los pequeños valores de b y la respuesta retardada en el potencial, sea ocasionado por su presencia dentro de las películas de TiO_2 .

Cuando el electrodo de TiO₂ en circuito abierto, es iluminado, éste se puebla de e^-_{BC} , ya que los h^+_{BV} son pasados rápidamente a la solución [47], por lo que el E_{OCP} del electrodo se hace más negativo. Cuando el electrodo se deja de iluminar, los electrones se recombinan, pasando a especies en la solución o, volviendo a la banda de valencia. Durante el decaimiento del E_{OCP} en la oscuridad, se presentan diferentes procesos antes de alcanzar un valor constante, como: *i*) transferencia de los e^-_{BC} libres en la banda conducción, *ii*) atrapamiento/liberación de los e^-_{BC} en los estados superficiales shallows, y *iii*) liberación de los e^-_{BC} de los estados superficiales profundos. Recientemente, Bisquert *et al.* [47] han desarrollado un método para obtener el tiempo de vida de los electrones en las películas de TiO₂, con base en las curvas de decaimiento del potencial de circuito abierto (OCVD). Los diferentes pasos involucrados en este proceso pueden ser identificados, transformando las curvas de OCVD, en gráficas de tiempo de vida media de los electrones, τ_n , versus el potencial de circuito abierto en la oscuridad, $E_{OCP}(t)$. Aunque las curvas de τ_n vs. $E_{OCP}(t)$ fueron planteadas para describir el comportamiento de celdas solares sensibilizadas, éstas pueden ser empleadas para describir el comportamiento de películas semiconductoras empleadas en diferentes celdas fotoelectroquímicas [48]. El τ_n de los electrones en el TiO₂ está determinado por el recíproco de la derivada de la curva de decaimiento, normalizado con el voltaje térmico, como se muestra en la ecuación (11):

$$\tau_n = \frac{k_B T}{e} \left(\frac{dE_{OCP}(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (11)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta, y t es el tiempo. Debido a que tanto el potencial de circuito abierto en la oscuridad, en estado estacionario, $E_{OCP}(\text{dark})$, como el potencial de circuito abierto con iluminación, en estado estacionario, $E_{OCP}(0)$, son diferentes para cada una de la películas; se ha normalizado el potencial de circuito abierto en la oscuridad, $E_{OCP}(t)$, facilitando la comparación de las curvas obtenidas, con las diferentes películas. Por este motivo, en la Figura 32 se presenta τ_n en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo [$E_{OCP}(t)-E_{OCP}(0)$], con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0)-E_{OCP}(\text{dark})$].

Como se observa en la Figura 33, la principal diferencia entre las curvas obtenidas para las películas depositadas por EPD, y la película depositada por Dr. Blade, está en las primeras etapas del decaimiento del potencial. Para la película obtenida por Dr. Blade, no se presenta, o es muy pequeña, la zona donde τ_n es constante, zona que se atribuye a los electrones libres en la banda de conducción del semiconductor [47]. La curva muestra, que desde las primeras etapas, τ_n está controlado por la liberación de los electrones que se encuentran en los estados superficiales poco profundos, llevando a un incremento paulatino del τ_n . Finalmente, se llega a la etapa donde el τ_n se incrementa pronunciadamente, debido

a la liberación de los electrones atrapados en los estados superficiales profundos [48]. Las curvas obtenidas para las película preparas por EPD muestran las mismas características, pero con la diferencia de que la zona controlada por los estados superficiales poco profundos, se hace cada vez mayor conforme el φ de formación se incrementa; ocasionando además, un incremento de τ_n con respecto al obtenido para la película formada por Dr. Blade.

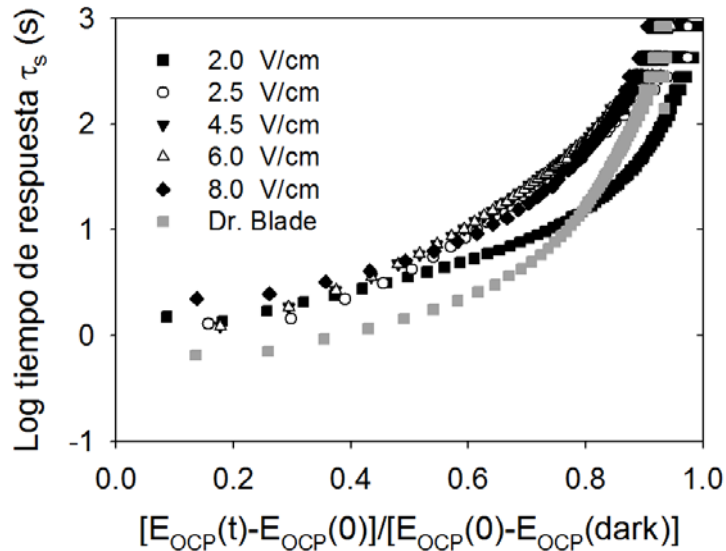


Figura 33. Cambio en el tiempo de respuesta en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo $[E_{\text{OCP}}(t)-E_{\text{OCP}}(0)]$, con el fotopotencial generado $[E_{\text{OCP}}(0)-E_{\text{OCP}}(\text{dark})]$, para películas de TiO_2 preparadas a diferentes, la película preparada por Dr. Blade.

En la Figura 34 se muestra un diagrama que representa los estados superficiales presentes en el TiO_2 , donde se busca resumir los resultados expuestos en el presente capítulo. El electrodo formado por EPD-Catódica (Figura 34 (b)) presenta dos modificaciones importantes, en comparación con el electrodo formado por Dr. Blade (Figura 33 (a)):

- i) Un *incremento en la cantidad de estados superficiales*, cuya energía se encuentra dentro de la brecha entre las bandas, y cerca de la energía de la banda de conducción, provocando una pequeña disminución del E_g de las películas, Tabla 1, además, la presencia de los estados superficiales fue también mostrada con el incremento en la cantidad de densidad de donadores (N_d en Tabla 1) y, la respuesta retardada en la fotocorriente (figuras 31 y 32) y el fotopotencial (Figura 33).
- ii) El *desplazamiento del E_{fb} hacia valores de potencial menos negativos*, debido al incremento de estos estados energéticos dentro del E_g , con energía menor a la de la banda de conducción del TiO_2 .

Además, los defectos generados por la reducción parcial del TiO_2 , ecuación (9), actúan como trampas de electrones, provocando que estos experimenten más eventos de atrapamiento y liberación, ocasionando un incremento del tiempo de residencia en las trampas del semiconductor, fenómeno que causa la respuesta retardada en las pruebas fotoelectroquímicas (ver figuras 31, 32 y 33). Este fenómeno se asocia a un entorpecimiento en el transporte de electrones a través de la membrana de TiO_2 , necesiándose más tiempo para que los electrones alcancen el sustrato conductor. Además, la posibilidad de recombinación es incrementada por la presencia de estas trampas (Figura 5, Capítulo 1), lo que contribuyó a la disminución en la actividad fotoelectroquímica del material.

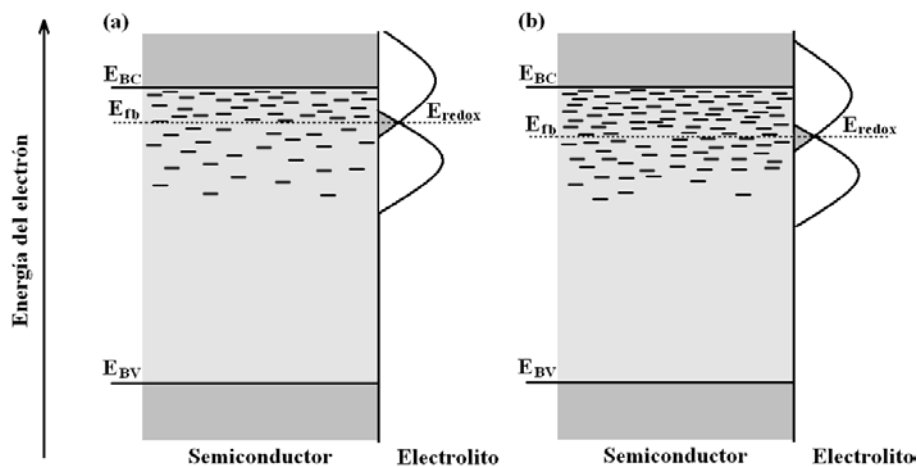


Figura 34. Esquema para ilustrar la presencia de los estados superficiales presentes dentro de la brecha entre las bandas del semiconductor, para el TiO_2 depositado por (a) Dr. Blade, y (b) EPD-Catódica.

4.3 Conclusiones

Durante la formación electroforética de películas de TiO_2 , en medio acuoso, se encontró una dependencia lineal entre la densidad de corriente, la masa depositada y, el espesor, con el campo eléctrico impuesto, ϕ , hasta un valor de 5.0 V/cm. Al incrementar ϕ , la forma de crecimiento de la película cambia, mostrándose una variación en la tendencia presentada. Las imágenes de SEM de las películas así formadas, mostraron la forma de crecimiento de la película de TiO_2 con el campo eléctrico, presentándose tres zonas; a bajos ϕ (≤ 2.0 V/cm), la película crece de forma tridimensional, por la formación y crecimiento de núcleos, que se convierten en aglomerados; a ϕ entre 3.0-5.0 V/cm, el crecimiento se presentó uniforme y unidireccional; para valores mayores, el crecimiento de la película continua, pero formando aglomerados. Este fenómeno, se presenta debido a que se alcanza un depósito grueso, generando una gran caída de potencial a través del ITO/ TiO_2 ; impidiendo que se mantenga el crecimiento uniforme que se estaba presentando.

Mediante la caracterización electroquímica de las películas se encontró que, la actividad de la película de TiO₂, decrece a medida que φ se incrementa. La caracterización de las propiedades semiconductoras y, la respuesta retardada de la fotocorriente y el fotopotencial, permiten explicar este comportamiento, por la generación de especies Ti³⁺, que se forman probablemente, en la reducción del TiO₂, durante la formación de la película en el cátodo en la EPD, en medio acuoso. Los defectos Ti³⁺, actúan como estados superficiales, o trampas, que afectan el transporte de los electrones fotogenerados, a través de la membrana de TiO₂ hacia el ITO.

4.4 Referencias

- [1] H. Zhao, D. Jiang, S. Zhang, W. Wen (2007) *J. Catal.* 250:102.
- [2] J.M. Peralta-Hernández, J. Manríquez, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado, L.A. Godínez (2007) *J. Hazard. Mater.* 147:588.
- [3] J. Manriquez, L.A. Godínez (2007) *Thin Solid Films* 515:3402.
- [4] C.K. Lin, T.J. Yang, Y.C. Feng, T.T. Tsung, C.Y. Su (2006) *Surf. Coatings Technol.* 200:3184.
- [5] J.H. Park, O.O. Perk, S. Kim (2006) *Appl. Phys. Lett.* 89:163106.
- [6] K. Gil-Sung, S. Hyung-Kee, V.P. Godble, K. Young-Soon, Y. O-Bong, S. Hyung-Shik (2006) *Electrochem. Commun.* 8:961.
- [7] S. Tirosh, T. Dittrich, A. Ofir, L. Grinis, A. Zaban (2006) *J. Phys. Chem. B* 110:16165.
- [8] T. Ditttrich, A. Ofir, S. Tirosh, L. Grinis, A. Zaban (2006) *Appl. Phys. Lett.* 88:182110.
- [9] G. Waldner, J. Krýsa (2005) *Electrochim. Acta* 50:4498.
- [10] J. Yum, S.S. Kim, D.Y. Kim, Y.E. Sung (2005) *J. Photochem. Photobiol. A* 173:1.
- [11] T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, I. Mora-Seró, P. Salvador (2005) *J. Phys. Chem. B* 109:10355.
- [12] V. Quoc-Trung, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt, W. Plieth (2005) *Electrochim. Acta* 51:1117.
- [13] R. Morand, C. Lopez, M. Koudelka-Hep, P. Kedzierzawski, J. Augustynski (2002) *J. Phys. Chem. B* 106:7218.
- [14] T. Miyasaka, Y. Kijitori, T.N. Murakami, M. Kimura, S. Uegusa (2005) *Chem. Lett.* 31:1250.
- [15] L. Besra, M. Liu (2007) *Prog. Mater. Sci.* 52:1.
- [16] B. Alperson, M. Homyonfer, R. Tenne (1999) *J. Electroanal. Chem.* 473:186.
- [17] M. Koinuma, H. Seki, Y. Matsumoto (2002) *J. Electroanal. Chem.* 531:81.
- [18] A. Wahl, J. Augustynski (1998) *J. Phys. Chem. B* 102:7820.
- [19] H. Lindström, A. Holmberg, E. Magnusson, S.E. Lindquist, L. Malmqvist, A. Hagfeldt (2001) *Nano Lett.* 1:97.
- [20] D. Zhitomirsky, J.A. Roether, A.R. Boccaccini, I. Zhitomirsky (2009) *J. Mater. Process. Technol.* 209:1853.
- [21] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador (2002) *J. Phys. Chem. B* 106:334.
- [22] L. Jing, S. Li, S. Song, L. Xue, H. Fu (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:1030.
- [23] S. Södergren, A. Hagfeldt, J. Olsson, S.E. Lindquist (1994) *J. Phys. Chem.* 98:5552.
- [24] L.A. Lyon, J.T. Hupp (1999) *J. Phys. Chem. B* 103:4623.
- [25] K.W. Cheng, S.C. Wang (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* doi: 10.1016/j.solmat.2008.11.004.
- [26] S.P. Yadav, P.S. Shinde, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:453.
- [27] F. Di quarto, A. Di Paola, C. Sunseri (2005) *J. Electrochem. Soc.* 127:1016.

- [28] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban (2005) *J. Electrochem. Soc.* 150:E293.
- [29] A.G. Muñoz (2007) *Electrochim. Acta* 52:4167.
- [30] C.C. Tsai, H. Teng (2008) *Appl. Surf. Sci.* 254:4912.
- [31] M. Li-qun, L. Qing-lin, Z. Zhi-jun (2007) *Sol. Energy* 81:1280.
- [32] S.H. Kang, J.Y. Kim, Y.E. Sung (2007) *Electrochim. Acta* 52:5242.
- [33] G. Zhao, G. Han, M. Takahashi, T. Yoko (2002) *Thin Solid Film* 410:14.
- [34] H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist (2001) *J. Phys. Chem. B* 105:2529.
- [35] X. Qian, D. Qin, Q. Song, Y. Bai, T. Li, X. Tang, E. Wang, S. Dong (2001) *Thin Solid Films* 385:152.
- [36] K. Schwarzburg, F. Willig (1991) *Appl. Phys. Lett.* 55:2520.
- [37] N. Beermann, G. Boschloo, A. Hagfeldt (2002) *J. Photochem. Photobiol. A* 152:213.
- [38] J. Grzechulska, A.W. Morawski (2003) *Appl. Catal. B* 46:415.
- [39] F. Di Quarto, M. Santamarina, P. Skeldon, G.E. Thompson (2003) *Electrochim. Acta* 48:1143.
- [40] J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M.D. Belo, T.M. Silva, M.G.S. Ferreira, I.T.E. Fonseca (2004) *Electrochim. Acta* 49:4701.
- [41] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John (2003) *J. Phys. Chem. B* 107:12774.
- [42] F.Y. Oliva, L.B. Avalle, E. Santos, O.R. Cámara (2002) *J. Photochem. Photobiol. A* 146:175.
- [43] S. Kang, D. Kim, K.J. Kim (1998) *J. Electrochem. Soc.* 145:1982.
- [44] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek, K. Zakrzewsk (2008) *J. Power Sources* 181:46.
- [45] V. Subramanian (2007) *Interface* Summer:32.
- [46] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:45.
- [47] J. Bisquert, Q. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126:13550.
- [48] S.T. Bae, H. Shin, J.Y. Kim, H.S. Jung, K.S. Hong (2008) *J. Phys. Chem. C* 112:9937.

CAPÍTULO 5.

Formación Electroforética Catódica de Películas de TiO₂ en Medio Orgánico: Efecto del Campo Eléctrico y Tiempo de deposición, Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

Resumen

En este capítulo se presenta un estudio de la influencia del campo eléctrico aplicado y el tiempo de deposición, sobre la formación electroforética catódica de películas de TiO₂, en medio orgánico (2-propanol). El crecimiento de la película, se siguió midiendo la densidad de corriente y la masa depositada, con el campo eléctrico impuesto y/o el tiempo de deposición. Se observó que tanto la corriente como la masa depositada presentan una dependencia lineal con el campo eléctrico y, que la razón de deposición de TiO₂ también presenta una dependencia lineal con el tiempo de deposición. En las imágenes de SEM, de las películas de TiO₂ formadas, se observa un crecimiento uniforme y unidireccional. De la caracterización de las propiedades semiconductoras, se dedujo que no hay variación de la densidad de donadores, ni del potencial de banda plana. Además, aunque en la caracterización fotoelectroquímica de las películas se encontró que el desempeño fotoelectroquímico de la película de TiO₂, decrece a medida que tanto el campo eléctrico, como el tiempo de deposición, se incrementan, no se presenta un respuesta retardada, típica de electrodos con gran cantidad de estados superficiales.

5.1 Introducción

La fabricación de películas semiconductoras, para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas, ha atraído la atención de diferentes investigadores en todo el mundo [1], ya que no sólo del material empleado dependerá las propiedades del fotoánodo, sino que también influirán los pasos involucrados en la formación de las películas [2-5].

Entre las distintas técnicas disponibles en la literatura, la deposición electroforética (EPD) ha llamado la atención debido a que no requiere equipos costosos, es fácil de implementar y, es reproducible. Además, mediante esta técnica se han podido obtener películas semiconductoras de diferentes materiales, y con buena actividad fotoelectroquímica [1, 6-7]. Sin embargo, recientemente se ha informado que la deposición electroforética catódica puede inducir modificaciones en el material semiconductor, alterando sus propiedades resistivas, semiconductoras y, disminuyendo su desempeño fotoelectroquímico [6, 8].

Estas modificaciones observadas, se debieron a la reducción parcial del TiO_2 , generando defectos Ti^{3+} , los cuales inducen estados con energía dentro de la brecha entre las bandas del TiO_2 . La reducción se presenta durante la formación de la película, ya que debido a que este material presenta un exceso de carga superficial positivo, la deposición se lleva a cabo en el electrodo de carga opuesta, el cátodo. Para evitar esta reducción parcial del material, se puede agregar un dispersante aniónico a la suspensión de TiO_2 , o incrementar el pH de ésta, así las partículas tendrían un exceso de carga superficial negativa y, se depositarían en el ánodo. Sin embargo, otra opción es cambiar el solvente de la suspensión, uno que se reduzca rápidamente sobre el ITO (Cátodo), con mayor facilidad y a menores potenciales que lo hace el agua, evitando así la modificación de las propiedades de las partículas de TiO_2 depositadas.

Basados en esta última hipótesis, en el presente capítulo se presenta la deposición electroforética catódica de TiO_2 en medio orgánico (2-propanol), evaluando el efecto del tiempo de deposición, t_d , y del campo eléctrico, φ , sobre las propiedades resistivas, semiconductoras y, el desempeño fotoelectroquímico de las películas de TiO_2 , empleando un procedimiento similar al mostrado en el capítulo anterior.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Deposición y caracterización morfológica de películas de TiO_2 formadas.

La variación de la densidad de corriente que pasa a través de los electrodos, i , durante la deposición electroforética de las películas de TiO_2 , en función del campo eléctrico impuesto, φ , es mostrada en la Figura 35 (a). Los valores de i son pequeños debido a que el solvente de la suspensión empleada para la deposición de las películas es orgánico, y presenta una baja conductividad, además, las partículas de TiO_2 , responsables del transporte de la corriente en la suspensión, tienen un exceso de carga superficial menor en medio orgánico que en medio acuoso (Anexo I). La caída de corriente durante la deposición de las películas es despreciable a bajos φ , pero incrementa ligeramente cuando el φ impuesto es mayor. Al incrementar el tiempo de deposición, t_d ($t_d > 40$ s), la densidad de corriente muestra el mismo comportamiento, presentando sólo una ligera disminución, incluso hasta tiempos de 120 s. Esta disminución de la densidad de corriente es debida al acrecentamiento de la resistencia del sistema, ocasionada por las partículas de TiO_2 que se depositan sobre la superficie del ITO, cuando el φ es impuesto [9].

La masa depositada por unidad de área, m_d , sobre el ITO (cátodo), también fue medida, y está representada en función de φ y t_d , en la Figura 35 (b). Cuando el φ impuesto fue variado, manteniendo un t_d constante de 40 s, se obtuvo una dependencia lineal entre m_d y φ , comportamiento que puede ser asociado a la variación de lineal de i con φ , Figura

35 (a), incluso para un tiempo de 40 s; mostrando que efectivamente las partículas de TiO_2 suspendidas en el 2-Propanol, son las que están transportando la corriente en el sistema. Cuando el φ se mantiene constante a un valor de 5 V/cm, y el t_d es incrementado, m_d crece en menor proporción, pero de igual forma, se mantiene una dependencia lineal. Este comportamiento se debe a que a pesar de que la película está creciendo de forma potencioestática, la caída de potencial a través de la película, no es suficientemente grande, como para que la cinética de deposición varíe con el tiempo.

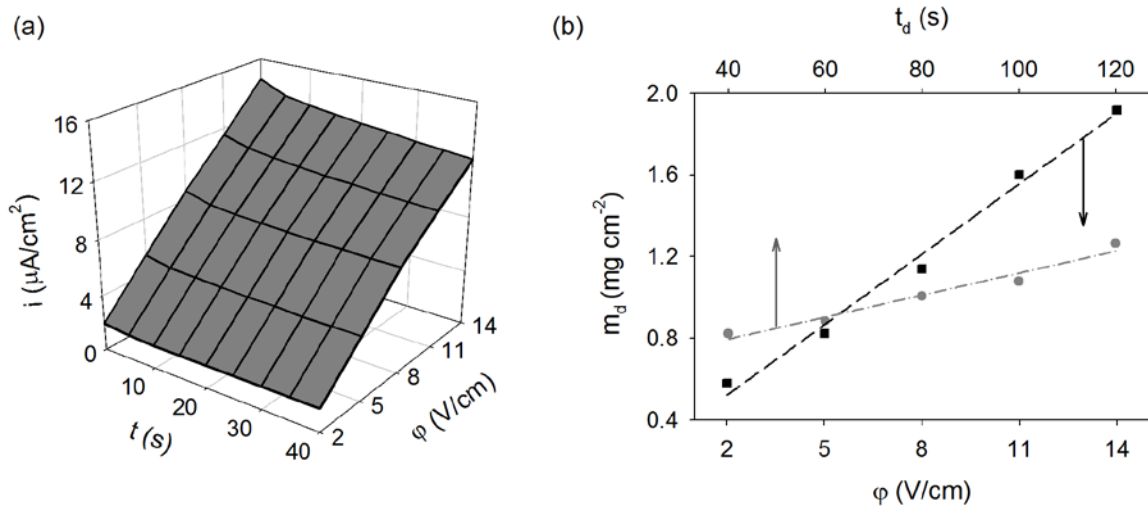


Figura 35. (a) Variación de la corriente durante la deposición electroforética de las películas de TiO_2 , en función del φ impuesto, y (b) masa depositada por unidad de área, m_d , en función de φ y de t_d .

Para estudiar el efecto de φ y t_d sobre la morfología de las películas de TiO_2 formadas, se tomaron imágenes de SEM a 1500 X de películas de TiO_2 obtenidas a diferentes condiciones, como se muestran en la Figura 36. Para una φ de 2 V/cm, a pesar de que la película recubre todo el ITO expuesto en la suspensión, en la imagen de SEM obtenida, se observa que la superficie de la película no es uniforme y está compuesta por diferentes aglomerados. Cuando φ es incrementado, la superficie se muestra más homogénea, pero con presencia de grietas probablemente ocasionadas durante el secado al aire de las muestras, como se puede observar en la película obtenida aplicando un φ de 5 V/cm durante un t_d de 40 s. Con el incremento de φ y de t_d , la superficie se mantiene uniforme, pero el agrietamiento es más considerable. En el Anexo IV se encuentran las microfotografías ópticas tomadas para todas las películas formadas, en donde también se puede observar el comportamiento descrito anteriormente.

En el capítulo anterior, donde se mostraba la deposición electroforética de películas de TiO_2 en medio acuoso, la reacción de evolución de hidrógeno (reducción del agua) que ocurría de forma simultánea a la deposición de las partículas de TiO_2 , llevaba a un incremento localizado del pH, desestabilizando las partículas, obteniéndose un depósito

con aglomerados en la superficie. Al reemplazarse el solvente, por uno orgánico, como en este caso, la reducción del mismo no lleva a la generación de especies determinantes del potencial zeta de las partículas de TiO_2 (como si lo son el H^+ y el OH^-), por lo que no se presenta la desestabilización de las partículas, permitiendo la deposición uniforme de las mismas. Además, debido a que el potencial zeta de las partículas es menor en 2-propanol, que en la mezcla de agua y 2-propanol % V/V (ver Anexo I), con la deposición electroforética en medio orgánico, el peso del TiO_2 depositado es mucho menor al logrado en medio acuoso, por lo que las películas obtenidas son más delgadas. Es importante comentar que las películas obtenidas en medio orgánico, eran translúcidas.

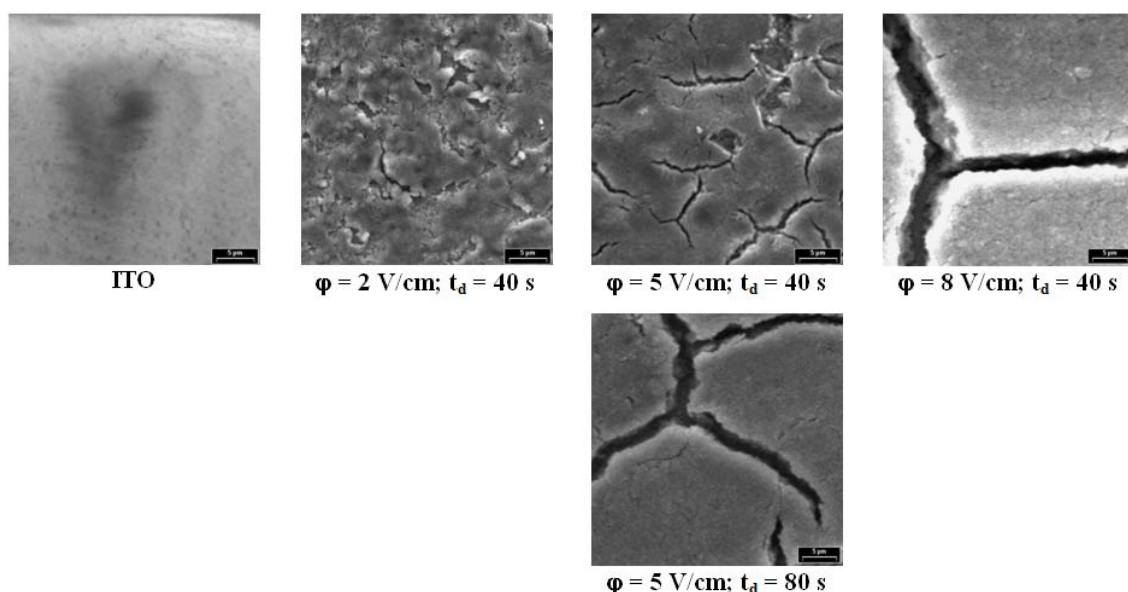


Figura 36. Imágenes de SEM obtenidas a 1500 X, del ITO hidróxilado y de películas de TiO_2 obtenidas en diferentes condiciones, indicadas en la figura.

Para estudiar la influencia de φ y t_d sobre las propiedades resistivas y semiconductoras, y la actividad fotoelectroquímica de las películas de TiO_2 formadas por EPD, a continuación se presenta la caracterización electroquímica de las mismas. Cabe señalar que debido a que el presente estudio busca evaluar tanto el efecto del campo eléctrico impuesto φ , como del tiempo de deposición empleado t_d , los resultados obtenidos siempre se presentan en forma simultánea, facilitando además, la comparación de estas dos variables.

5.2.2 Propiedades resistivas. Las mediciones de los espectros de impedancia de las películas de TiO_2 , se llevaron a cabo a 5 potenciales, E_s ($E_s = E_{\text{OCP}}$, 0.0, 0.25, 0.50 y, 0.75 V), los cuales se impusieron durante un tiempo de 20 minutos para estabilizar las interfases. El intervalo de potenciales de E_s corresponde a la zona donde no ocurren reacciones faradaicas en el TiO_2 [6]. Los espectros de EIS fueron obtenidos con una amplitud de la perturbación sobre E_s de ± 10 mV/s, y en un intervalo de frecuencias de

10 kHz hasta 10 mHz. Los espectros de Nyquist y Bode, obtenidos, a un $E_s = E_{\text{OCP}}$, para las películas de TiO_2 , son presentados en la Figura 37. Estos espectros son similares a los obtenidos por otros investigadores, para este tipo de películas [6, 10]. Todas las películas mostraron la presencia de dos constantes de tiempo, dependientes de las condiciones impuestas para la formación de las películas.

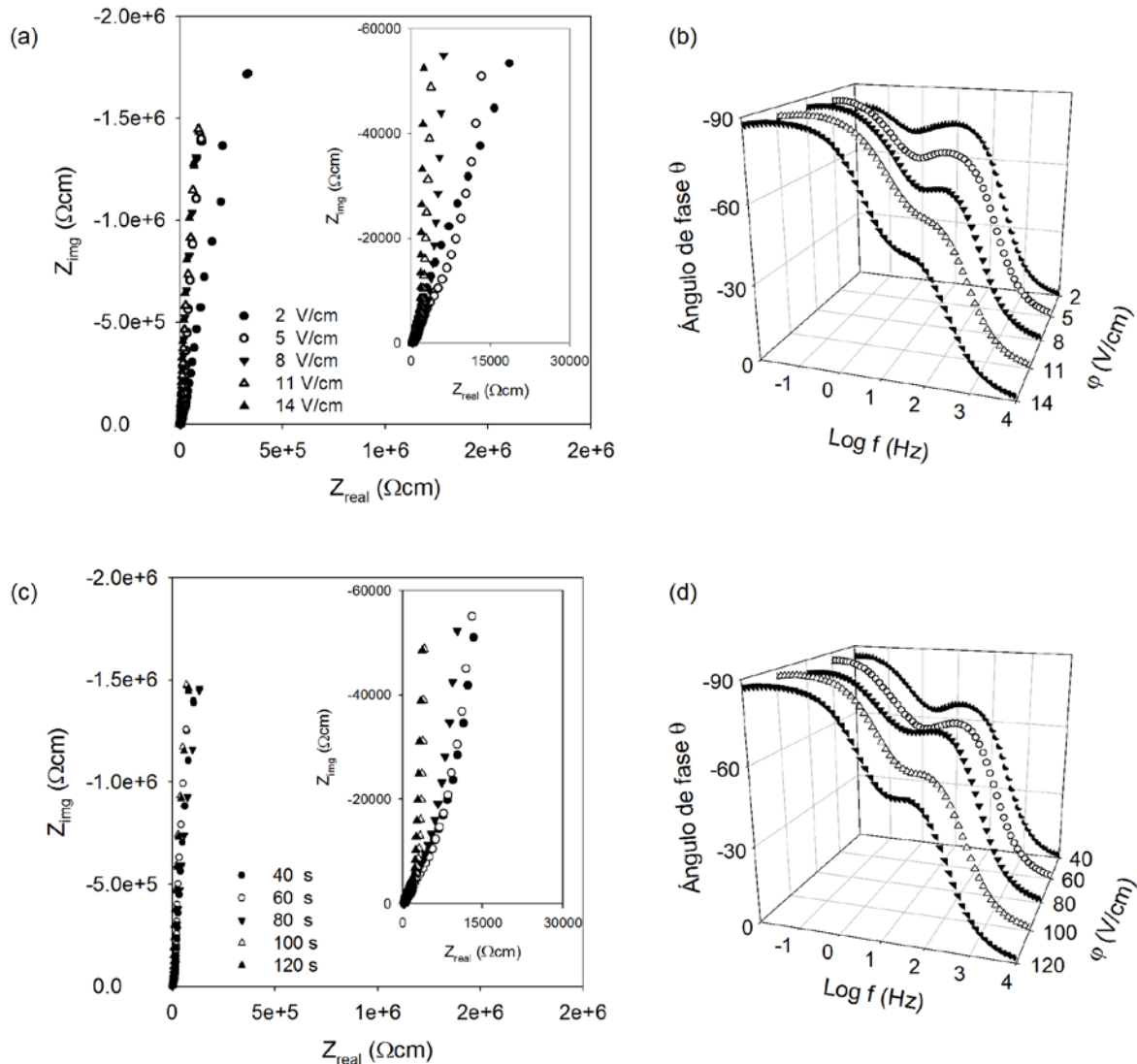


Figura 37. Diagramas de Nyquist (a y c) y Bode (b y d), obtenidos para las películas de TiO_2 preparadas: (a y b) a un t_d de 40 s y a diferentes ϕ , y (c y d) a un ϕ de 5 V/cm y a diferentes t_d .

La frecuencia en la que se presenta la primera constante de tiempo (frecuencias intermedias), mostró ser dependiente de ϕ , disminuyendo conforme ϕ se incrementa, Figura 37 (b). Además, los ángulos de fase de la primera constante de tiempo disminuyen con el incremento de ϕ , mientras que para la segunda constante de tiempo, son prácticamente independientes, alcanzando valores de θ muy cercanos a 90° . El bucle formado a frecuencias intermedias en los diagramas de Nyquist, Figura 37 (a), se hace más pequeño, conforme ϕ se incrementa, mostrando una disminución en la resistencia asociada

a este proceso. Este mismo comportamiento es mostrado en los espectros de EIS obtenidos con las películas formadas a diferentes t_d , pero de una forma menos marcada, figuras 36 (c y d).

El efecto de E_s sobre los espectros de impedancias de las películas de TiO₂, se presentan a manera de ejemplo en la Figura 38, para una película preparada a un ϕ de 5.0 V/cm, y un t_d de 40 s. Ambas constantes de tiempo mostraron ser dependientes de E_s , sin embargo, la segunda constante de tiempo, que es asociada a las reacciones que ocurren en la superficie de la película de TiO₂, presenta mayores modificaciones. Donde un incremento de E_s , lleva a una disminución del valor de θ hasta valores inferiores a 45°, Figura 38 (b) y, a un cambio en el segundo bucle de los diagramas de Nyquist, Figura 38 (a), disminuyendo notoriamente los valores de Z_{im} , hasta formar un semicírculo. En cuanto al bucle formado a frecuencias intermedias, su dependencia con E_s se hizo cada vez menor, conforme el t_d y el ϕ , empleados para la formación de la película, incrementaban en valor (lo que también involucra un incremento en m_d , Figura 35); es por esto que en las películas de TiO₂ formadas en medio acuoso, la dependencia del primer bucle con E_s no fue notoria (Ver Figura 25).

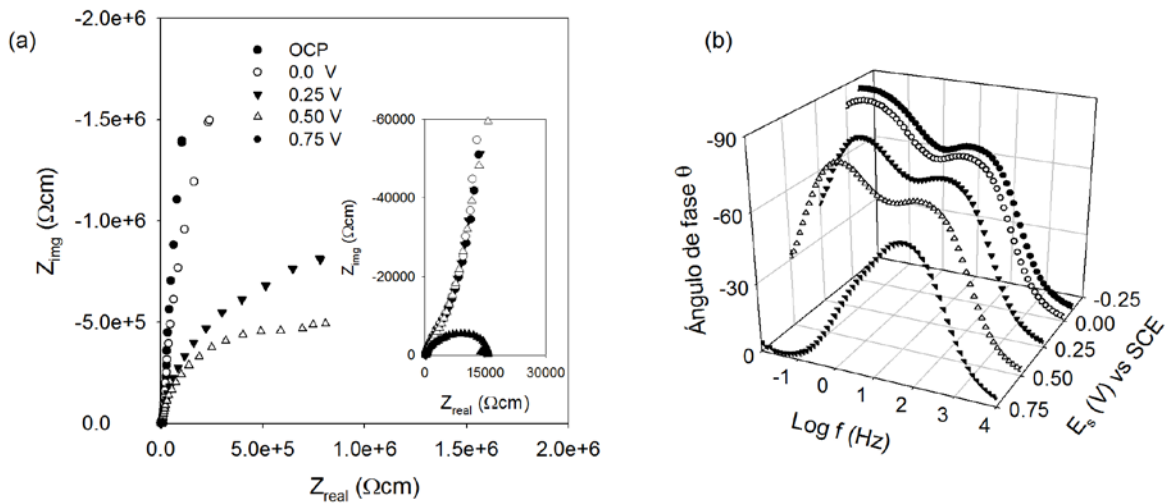


Figura 38. Efecto del E_s impuesto sobre los diagramas de Nyquist y Bode, para una película de TiO₂ obtenida a un t_d de 40 s, y un ϕ de 5 V/cm.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos equivalentes, con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los espectros experimentales a un circuito eléctrico equivalente, *cee*, permitiendo asociar sus componentes, a parámetros físicos del electrodo en estudio.

5.2.2.1 Ajuste al circuito equivalente y análisis de los espectros de impedancia. En la Figura 39 se muestra un diagrama de Nyquist obtenido experimentalmente para una película de TiO₂ formada a un ϕ de 5 V/cm, y un t_d de 80 s, donde además se muestra el ajuste logrado con el *cee* inserto en la misma figura (éste es el mismo *cee* empleado en el

capítulo anterior, ver Figura 26). Adicionalmente, se presenta la contribución de los diferentes elementos del *cee*. Donde, R_s es la resistencia de la solución, R_1 es la resistencia de la membrana de TiO_2 , y CPE_{ITO} es el elemento de fase constante asociado a la superficie de ITO en contacto con la solución, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^{n_{\text{ITO}}} Q_{\text{ITO}}]$, n_{ITO} compensa la no homogeneidad del sistema y, Q_{ITO} es la capacitancia asociada a la interfase superficie descubierta del ITO/Electrolito. R_3 y CPE_3 son la resistencia a la transferencia de carga del TiO_2 y el elemento de fase constante asociado a la capacitancia de la capa porosa de la película, cuya impedancia está definida por $Z_{CPE_3} = 1/[(j\omega)^{n_3} Q_3]$, con n_3 y Q_3 análogamente definidos.

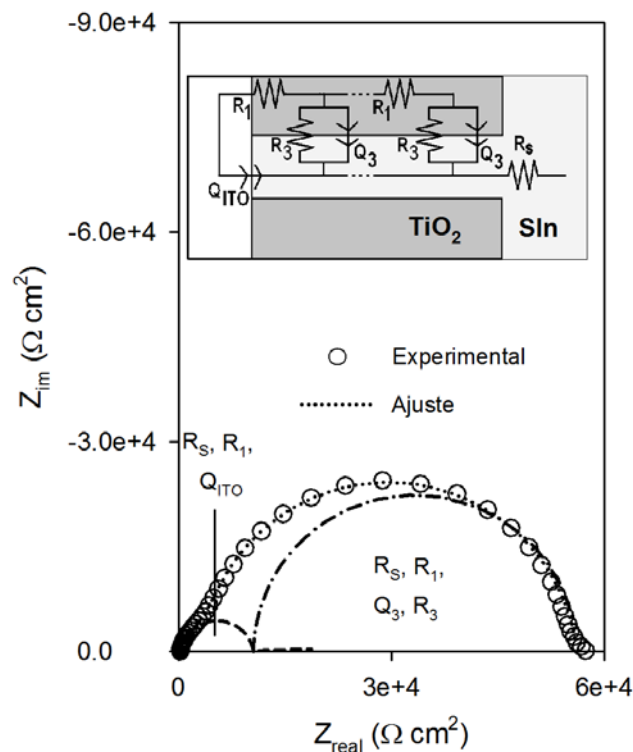


Figura 39. Circuito equivalente (*cee*) empleados para el ajuste de los espectros de impedancia, obtenidos experimentalmente [10].

En los ajustes del *cee* de la Figura 39 a los diagramas de EIS obtenidos a distintos potenciales de estabilización, (E_s), para las película de TiO_2 formadas a los diferentes campos eléctricos (φ) y tiempos de deposición (t_d), se encontró que la constante n_{ITO} , presentó poca dispersión con valores promedios de 0.89 y de 0.90 para las películas obtenidas a diferentes t_d y φ , respectivamente, por lo que se asume que el comportamiento de este elemento de fase constante es muy similar al de un capacitor ideal, es decir que $Q \approx C$, donde C es la capacitancia asociada a la superficie descubierta de ITO/Electrolito, obtenida del ajuste de los espectros de EIS. En la Figura 40 (a) se muestra que Q_{ITO} no presenta ninguna dependencia de t_d y φ , y ya que ésta representa la capacitancia de la

superficie descubierta de ITO/Electrolito, esto indica que probablemente no hay variación en el área de la superficie de ITO expuesta, por lo que las variaciones observadas en esta constante de tiempo, son debidas a la variación de la resistencia de la membrana porosa de TiO_2 , R_1 ; que se presenta en la Figura 40 (b).

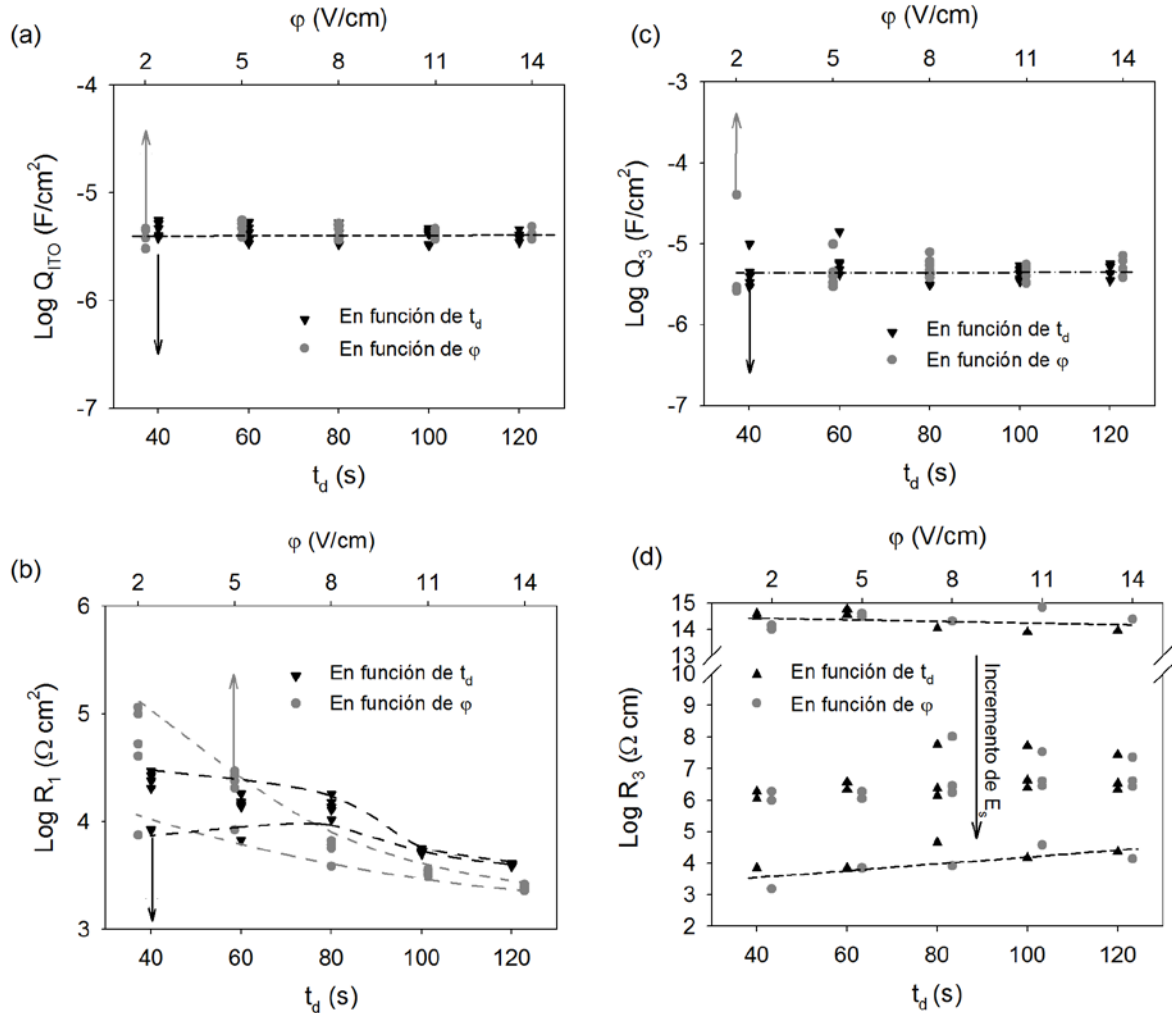


Figura 40. Valores de los ajustes de los elementos del circuito equivalente (Figura 38), en función de ϕ y t_d , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, con las películas de TiO_2 EPD, a diferentes E_s . (a) Q_{ITO} ; (b) R_1 ; (c) Q_3 y; (d) R_3 .

Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas presentaban una variación en la primer constante de tiempo con el E_s , por esto en la Figura 40 (b) se presenta una gran dispersión en los valores de R_1 de las películas formadas en las condiciones más suaves; este fenómeno ha sido reportado por Fabregat-Santiago *et al.* [10]. Además, la variación de R_1 con ϕ y t_d , se presenta de una forma diferente a la presentada para las películas formadas en medio acuoso (ver Figura 27), por lo que esta variación no está sólo controlada por el incremento de defectos dentro del material, sino que posiblemente pueden tener contribuciones asociadas a la porosidad y/o el ordenamiento de las partículas

de TiO₂ en la película (desafortunadamente estas propiedades no pudieron ser medidas en estas películas).

En general, n_3 también presenta valores cercanos a 1.0, especialmente a altos t_d y φ , con valores promedio de 0.99 y 0.96, respectivamente, evidenciando la homogeneidad de la superficie de TiO₂. En la Figura 40 (c) se presenta a Q_3 en función de t_d y φ , manteniéndose prácticamente constante para todas las películas. En la Figura 40 (d), se presenta la variación de R_3 , mostrando poca dependencia con t_d y φ , sin embargo, la variación de E_s si ocasiona una considerable variación en el valor de R_3 , debido a la despolarización de la superficie del TiO₂, ya que a potenciales mayores a 0.75 V se presenta la reacción de evolución de oxígeno. Cabe resaltar que las películas más delgadas, $2 \leq \varphi \leq 5$ y $40 \leq t_d \leq 60$, no fueron afectadas por el E_s , sino hasta cuando éste tomó un valor de 0.25 V, ver Figura 40.

En conclusión se puede decir que, las propiedades resistivas de las películas formadas en medio orgánico mostraron algunas diferencias con las propiedades resistivas de las películas formadas en medio acuoso, sin embargo, el estudio de EIS aun no brinda información suficiente sobre la posible generación de defectos dentro de las partículas de TiO₂ durante la formación de las películas, por ello, a continuación se presenta la caracterización de las propiedades semiconductoras de las películas de TiO₂ obtenidas en medio orgánico.

5.2.3 Propiedades semiconductoras. El barrido cíclico del potencial en las mediciones de capacitancia (en 1 kHz), se inició a partir del potencial de estabilización E_s (impuesto, inicialmente durante 20 minutos, para estabilizar las interfases) hasta -0.18 V, y luego se invirtió la dirección de barrido hasta nuevamente E_s . La velocidad del barrido, v , del potencial de medición, E_m , fue de 200 mV/s, y la amplitud de la perturbación ac fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga, C_{SC} , se calculó asumiendo: $C = 1/(\omega Z_{im})$. Donde C es la capacitancia obtenida del experimento y, está compuesta por C_{SC} en serie con la capacitancia de Helmholtz, C_H ; ω es la frecuencia angular y, Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_{SC} puede ser derivada de la ecuación (1), donde C_H es considerada como un valor constante de 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ [11].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

En la Figura 41, se presentan los diagramas de C_{SC}^{-2} vs. E_m , obtenidos para la película de TiO₂ formadas por EPD bajo diferentes condiciones, a un E_s de 0.5 V. La dependencia lineal entre C_{SC}^{-2} y E_m , que mostró ser prácticamente independiente, del E_s y de la dirección del barrido de potencial (figuras no presentadas aquí), se presenta en el mismo intervalo de E_m ($-0.2 \leq E_m \leq 0.1$ V) para todas las películas obtenidas. Sólo a

diferencia de las películas obtenida a un φ de 5 V/cm y un t_d de 40 s, los valores de C_{SC}^{-2} son muy similares tanto para las películas obtenidas a diferentes φ (Figura 41 (a)), como para la obtenidas a diferentes t_d (Figura 41 (b)). Debido a que para todas las películas, la pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, es decir que se comportan como semiconductores *tipo n*, la densidad de donadores, N_d , y el potencial de banda plana, E_{fb} , pueden ser calculados en este intervalo de potencial, con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (5).

$$\frac{1}{C_{sc}^{-2}} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{fb} - \frac{RT}{F} \right) \quad (5)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} 1/mol), N_d (cm^{-3}) es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa (50, informada para el TiO₂ P25 [12]), ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m), E_m (V) es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} (V) es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/K mol) y T la temperatura absoluta en Kelvin (~ 298 K).

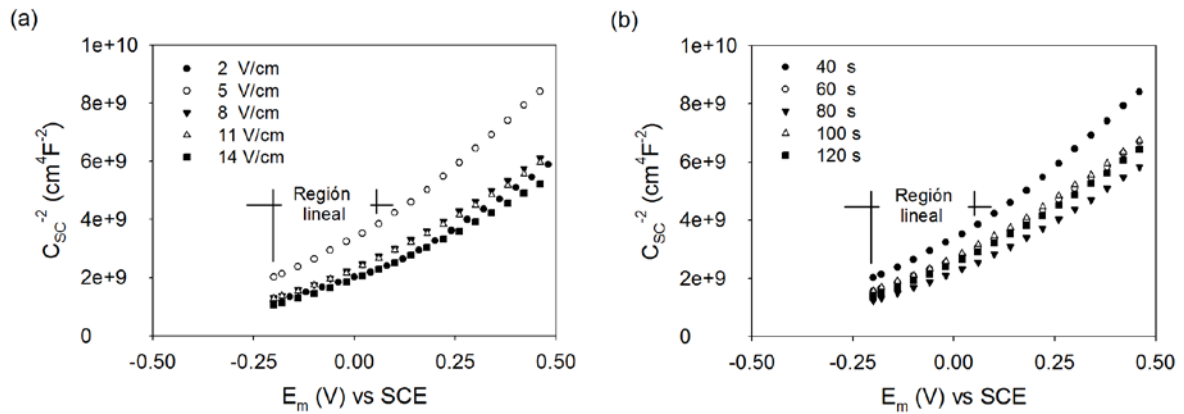


Figura 41. Curvas de C_{SC}^{-2} ($\text{cm}^4 \text{F}^{-2}$) vs. E_m (V), obtenidas a un E_s de 0.5 V, para las películas de TiO₂ formadas a diferentes φ (a), y diferentes t_d (b).

Para el cálculo de E_{fb} y N_d , se realizó un ajuste a una línea recta en la zona de potenciales entre -0.18 V y 0.1 V, por medio de la ecuación (5), asumiendo despreciable, a temperatura ambiente, la contribución del tercer término dentro del paréntesis.

Los valores de N_d obtenidos para las películas formadas, se encuentran dentro del mismo rango de magnitud a los reportados para el TiO₂ [5-6, 12-13]. Todos estos valores se encuentran tabulados en el Anexo V. El valor promedio de N_d y E_{fb} , incluyendo la desviación estándar (Ds), de los valores calculados a cada E_s , se encuentran tabulados en la Tabla 3. En general, a pesar de pequeñas variaciones en los valores obtenidos (debido quizá a errores humanos durante las mediciones), se podría asumir que las propiedades semiconductoras de las películas de TiO₂ no están siendo modificadas durante la

deposición electroforética catódica. Cabe recordar que, en las películas formadas en medio acuoso, se presentaron variaciones en la densidad de donadores, hasta de un orden de magnitud, en un intervalo menor de φ .

Tabla 3. Variación de N_d (cm⁻³) y, E_{fb} (V) con el φ y t_d , con los que son formadas las películas de TiO₂.

φ (V/cm)	E_{fb} (V) vs SCE		N_d (cm ⁻³)	
	Promedio	Ds	Promedio	Ds
2	-0.478	0.002	7.33E+20	3.97E+19
5	-0.504	0.008	4.75E+20	3.66E+19
8	-0.459	0.011	6.33E+20	4.95E+19
11	-0.461	0.005	6.47E+20	3.99E+19
14	-0.445	0.005	7.33E+20	4.96E+19
t_d (s)				
40	-0.504	0.008	4.75E+20	3.66E+19
60	-0.479	0.003	5.71E+20	1.96E+19
80	-0.461	0.011	6.73E+20	5.52E+19
10	-0.483	0.005	5.62E+20	2.29E+19
120	-0.467	0.011	5.97E+20	4.68E+19
Promedio	-0.474	0.007	6.10E+20	3.96E+19

Teniendo en cuenta que tanto E_{fb} como N_d , no están siendo modificadas, se puede afirmar que durante la formación electroforética catódica en medio orgánico, no se están generando defectos en las partículas de TiO₂ que actúen como trampas, y lleven a un detrimento en el desempeño electroquímico de las películas. Así como en el anterior capítulo, la caracterización fotoelectroquímica de las películas permitió soportar la hipótesis de formación de trampas en la membrana de TiO₂, a continuación se presenta un estudio similar con las películas de TiO₂ formadas en medio orgánico, buscando soportar los resultados derivados de las curvas de M-S.

5.2.4 Caracterización voltamperométrica. Las pruebas de voltamperometría cíclica en la oscuridad se realizaron en una ventana de potencial de 1.0 a -1.5 V vs. SCE, a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mV/s. Las curvas obtenidas para los electrodos preparados a diferentes φ y t_d , son presentadas en la Figura 42. La medición se inició en la dirección anódica, donde la densidad de corriente se mantiene en valores pequeños hasta llegar a un potencial de 0.75 V, donde empieza la reacción de evolución de oxígeno sobre el electrodo. Cuando se alcanza un potencial de 1.0 V, el barrido es invertido, y las corrientes vuelven a hacerse muy pequeñas hasta que a potenciales cercanos a -0.5 V, la corriente catódica empieza a incrementar, llevando a la formación de dos picos, el primero entre -0.9 y -1.0, y el segundo a -1.2 V; posteriormente la corriente incrementa rápidamente, hasta que el potencial alcanza un valor de -1.5, y la dirección del barrido de

potencial vuelve a ser invertida, entonces, la corriente catódica disminuye rápidamente y un pico anódico es formado. Finalmente la corriente vuelve a disminuir a valores tan pequeños como los obtenidos al inicio del barrido.

En la Figura 42 se muestra el efecto de φ y t_d sobre las curvas de voltamperometría cíclica obtenidas, mostrando dos características importantes: *i)* Las corrientes catódicas y anódicas registradas durante el barrido de potencial, incrementan con estas dos variables y, *ii)* El primer pico catódico se desplaza hacia valores de potencial más negativos, cuando el φ y t_d son incrementados.

Estos comportamientos están relacionados a los procesos que se presentan en el intervalo de potenciales negativos, y que han sido asociados a: llenado y liberación electrones en trampas con energías dentro de la brecha entre las bandas del TiO_2 [14], reducción parcial de la película de TiO_2 [15-17] (referidos al primer pico catódico) y adsorción de protones H^+ (referido al segundo pico catódico) y desorción de protones H^+ (referido al pico anódico) [13]. Sin importar cuál de los procesos citados están ocurriendo, el incremento de corriente con φ y t_d , es ocasionado por el incremento en el área superficial electroactiva de los electrodos.

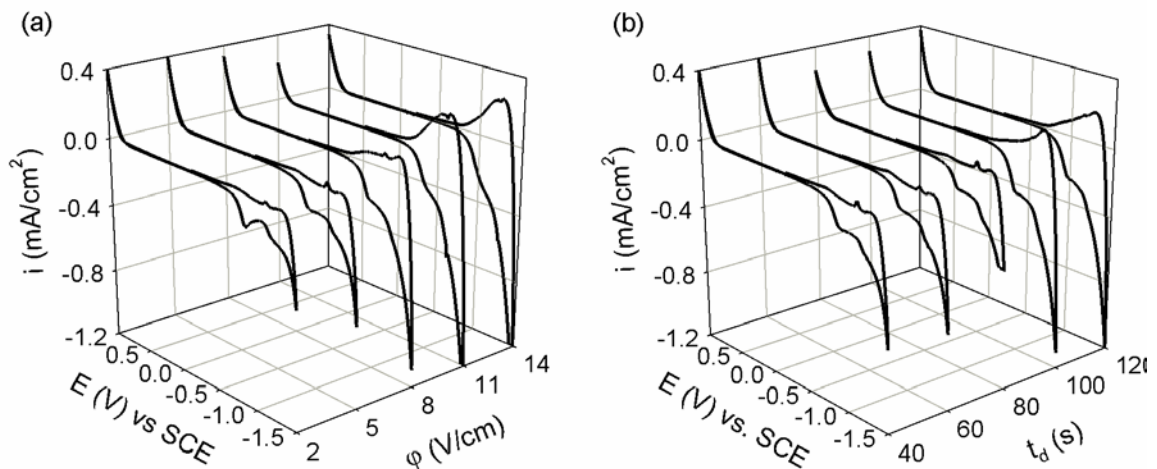


Figura 42. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de TiO_2 preparadas a diferentes φ (a), y diferentes t_d (b).

Debido a que el área superficial de las películas es diferente, no es conveniente normalizar las corrientes registradas con el área geométrica expuesta al electrolito (que es igual para cada electrodo), por lo que en las pruebas de Voltamperometría Lineal y Cronoamperometría, las corrientes registradas serán normalizadas por la masa de TiO_2 depositada, lo que lleva a una normalización proporcional al área superficial expuesta, esperando que la porosidad de las películas no sea muy diferente (Figura 36).

5.2.5 Caracterización fotoelectroquímica

5.2.5.1 *Voltamperometría lineal.* En la Figura 43 se muestran las curvas de fotocorriente obtenida en los voltamperogramas (i_{fv}) de barrido lineal realizados en algunas películas de TiO₂. En los voltamperogramas obtenidos la fotocorriente incrementa rápidamente con el aumento del potencial, debido a que se favorece la separación de los pares e^-h^+ , hasta llegar a un punto donde la velocidad de separación de los transportadores de carga se iguala con la velocidad de la reacción anódica (evolución de oxígeno, en este caso), dando origen a una meseta de corriente [18]; comportamiento observado en todas las películas. Por lo que la fotocorriente en la meseta de los voltamperogramas de barrido lineal, se puede interpretar como una medida de la actividad fotoelectroquímica de la película. El incremento en el valor de φ y t_d llevaron a la disminución en las corrientes obtenidas, y nuevamente φ mostró ser una variable más influyente sobre la actividad de la película. Sin embargo, a diferencia de las películas obtenidas en medio acuoso, la disminución de la actividad fotoelectroquímica de las películas no es tan dramática (ver Figura).

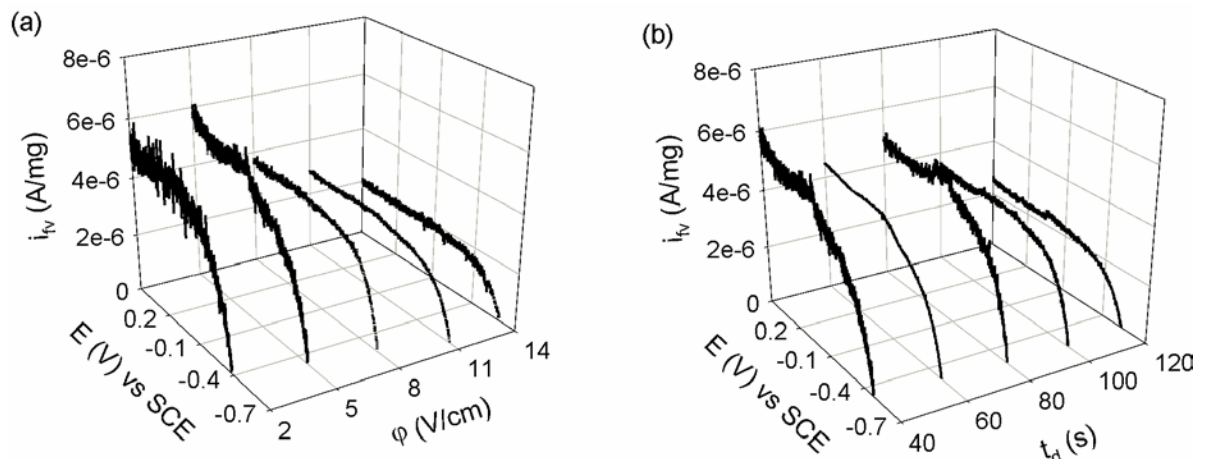


Figura 43. Curvas de fotocorriente, i_{fv} (A/mg) vs. E (V) obtenidas para las películas de TiO₂ ($v = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b).

El potencial de corriente nula, generalmente asumido como el potencial de banda plana, E_{fb} , del TiO₂ [13], mostró ser afectado por el φ y el t_d , que a diferencia del medido con las gráficas de Mott-Schottky (Tabla 3), el obtenido de la Figura 43, muestra un incremento monótonico, especialmente con el φ , a diferencia de las películas obtenidas en medio acuoso (capítulo anterior), lo que soporta los resultados presentados en el apartado 5.2.3 (*Propiedades semiconductoras*), donde se muestra que hay un incremento en el valor de N_d ; por lo que, en este caso, no hay generación de estados superficiales dentro de la brecha entre las bandas del TiO₂ que llevan a una variación del E_{fb} hacia valores menos negativos. Para continuar contribuyendo a la hipótesis formulada al final del apartado 5.2.3, a continuación se presentan los trasientes de fotocorrientes obtenidos de las pruebas de cronoamperometría.

5.2.5.2 *Cronoamperometría.* En la Figura 44 se muestran las fotocorrientes obtenidas en las pruebas de cronoamperometría, para las películas preparadas a diferentes φ (Figura 44 (a)) y t_d (Figura 44 (b)). En un cronoamperograma típico, después de 200 s imponiendo un potencial de 0.5 V en la oscuridad, el electrodo se iluminó, presentándose un incremento de la corriente hasta alcanzar un valor casi estacionario, y cuando se dejó de iluminar el electrodo, la corriente cayó rápidamente, hasta alcanzar su valor en la oscuridad. Al aumentar el valor de φ y t_d , el incremento inicial de la corriente que se presenta cuando es iluminado el electrodo, se hace más lento, necesitando de más tiempo para alcanzar un valor estacionario. Este valor, al igual que el obtenido en las curvas de voltamperometría (Figura 43), disminuyó con el incremento de φ y t_d . Aunque este comportamiento, en el capítulo anterior fue relacionado a la presencia de trampas dentro de la matriz de TiO_2 , generadas durante la formación electroforética de la película, en este caso parece estar más relacionado a las modificaciones morfológicas, como lo es el incremento del espesor de la película (m_d) [19]. Además, la respuesta retardada, comúnmente relacionada con la presencia de trampas [20-21], no se presenta para las películas estudiadas en este capítulo.

La dependencia de las corrientes alcanzadas en la meseta de los cronoamperogramas, cuando el electrodo es iluminado, también se hicieron cada vez menores cuando tanto φ como t_d se incrementan; no obstante, esta disminución sólo es clara cuando φ es mayor a 8 V/cm, y t_d es mayor a 80 s, comportamiento muy diferente al encontrado para las películas formadas en medio acuoso, donde la corriente disminuía considerablemente al incrementar el φ impuesto para su formación

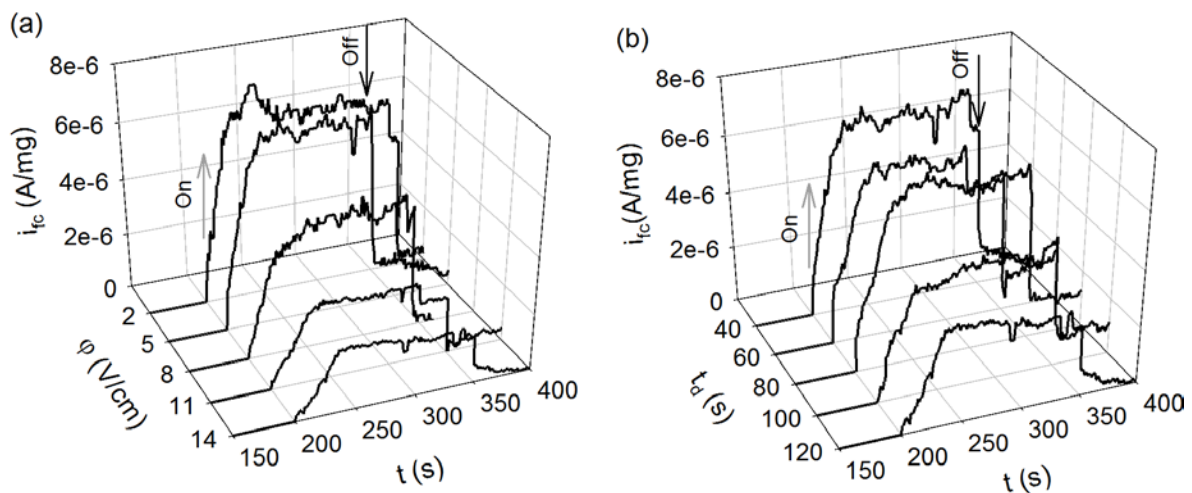


Figura 44. Curvas de fotocorriente, i_{fc} (A/mg) vs. t (s) obtenidas para las películas de TiO_2 ($v = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b).

El comportamiento del potencial de circuito abierto, E_{OCP} , en presencia y ausencia de iluminación, ha mostrado ser muy útil para estudiar la presencia de trampas, y del tipo de

estas, presentes en la membrana de TiO₂, por lo que a continuación se presenta un estudio del comportamiento del potencial de circuito abierto de las películas de TiO₂.

5.2.5.3 Potencial de circuito abierto. La variación del E_{OCP} con el tiempo, en presencia y ausencia de iluminación, para las películas de TiO₂, se encuentra en la Figura 45. Cuando el electrodo de TiO₂ se ilumina, los electrones se acumulan en el TiO₂ y, el E_{OCP} se hace más negativo hasta que el equilibrio es alcanzado, llegando a un valor estacionario, posteriormente, cuando la luz es apagada, el E_{OCP} se hace menos negativo, variando asintóticamente hasta alcanzar el E_{OCP} de equilibrio en la oscuridad.

En la Figura 45 (a) se muestra que al incrementar el φ , el E_{OCP} del electrodo bajo iluminación, se hace cada vez más negativo (hasta en más de 200 mV), fenómeno que puede estar relacionado con el incremento en la cantidad de TiO₂ depositado sobre el ITO, ya que al haber más partículas de TiO₂, una mayor cantidad de e^-_{BC} fotogenerados pueden ser acumulados. De la misma forma, el incremento de t_d (Figura 45 (b)) también modifica el E_{OCP} alcanzado con iluminación (hasta en 130 mV). Es de resaltar que, al igual que para los transientes de fotocorrientes, las películas preparadas en este estudio, no presentan la respuesta retardada que si presentaron las películas evaluadas en el capítulo anterior. Este comportamiento, sigue reforzando lo observado en la determinación de la propiedades semiconductoras.

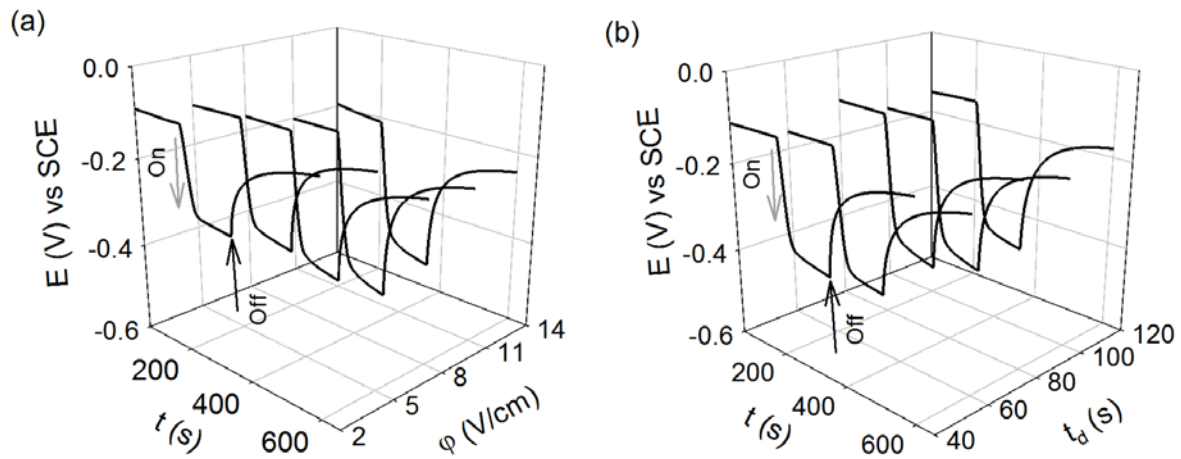


Figura 45. Curvas de variación del potencial de circuito abierto, E (V) vs. t (s), obtenidas para las películas de TiO₂ ($\nu = 1$ mV/s), formadas a diferentes φ (a), y t_d (b).

La variación del E_{OCP} , cuando la luz es apagada, puede ser representada mediante la ecuación (10) [22].

$$E_{OCP}(t) = E_{OCP}(0)t^{-b} \quad (10)$$

En donde, $E_{OCP}(0)$ es el potencial de circuito abierto en equilibrio durante la iluminación; t es el tiempo transcurrido desde que se apaga la luz, $E_{OCP}(t)$ es el potencial de circuito abierto a cada tiempo t y; b , es una constante, que puede ser asociada a: i) la

recombinación de los electrones, o *ii*) la presencia de estados superficiales en el electrodo que modifican la liberación de los electrones fotogenerados. Los valores de *b* obtenidos para las películas preparadas bajo diferentes condiciones, se encuentran tabulados en la Tabla 4. Aunque presentan una pequeña dispersión, es posible asumir que *b* se mantiene en un valor constante de ~0.12, por lo que los dos procesos, anteriormente citados, posiblemente relacionados con este parámetro, no están siendo modificados por el φ y el t_d empleados para formar la película de TiO₂.

Todos los resultados hasta ahora obtenidos señalan que durante la deposición de partículas de TiO₂ en medio orgánico no se están generando modificaciones estructurales, que actúen como trampas, alterando notoriamente el desempeño fotoelectroquímico de las películas. Por lo que se obtuvieron las gráficas de tiempo de vida media de los electrones, τ_n , versus el potencial de circuito abierto en la oscuridad, $E_{OCP}(t)$, que permiten identificar los procesos involucrados en la recombinación de los e^- fotogenerados. El τ_n de los electrones en el TiO₂, está determinado por el recíproco de la derivada de la curva de decaimiento, normalizado con el voltaje térmico, como se muestra en la ecuación (11):

$$\tau_n = \frac{k_B T}{e} \left(\frac{dE_{OCP}(t)}{dt} \right)^{-1} \quad (11)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, e es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta, y t es el tiempo. Debido a que tanto el potencial de circuito abierto en la oscuridad, en estado estacionario, $E_{OCP}(\text{dark})$, como el potencial de circuito abierto con iluminación, en estado estacionario, $E_{OCP}(0)$, son diferentes para cada una de las películas; se ha normalizado el potencial de circuito abierto en la oscuridad, $E_{OCP}(t)$, facilitando la comparación de las curvas obtenidas, con las diferentes películas. Por este motivo, en la Figura 45 se presenta τ_n en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo [$E_{OCP}(t) - E_{OCP}(0)$], con el fotopotencial generado [$E_{OCP}(0) - E_{OCP}(\text{dark})$].

Tabla 4. Valores del parámetro *b* obtenidos para las películas de TiO₂ formadas a diferentes φ y t_d .

φ (V/cm)	<i>b</i>	t_d (s)	<i>b</i>
2	0.1187	40	0.1385
5	0.1385	60	0.0941
8	0.1013	80	0.1268
11	0.1237	100	0.1165
14	0.1192	120	0.1242
promedio	0.1203	promedio	0.1200

Las curvas en la Figura 46, muestran que desde las primeras etapas, τ_n está controlado por la liberación de los electrones que se encuentran en los estados superficiales poco profundos, llevando a un incremento paulatino del τ_n . Cabe señalar que los valores de

τ_n encontrados para todas las películas son muy similares, mostrando que las trampas presentes en las películas, probablemente son los defectos propios de las partículas de TiO_2 , o están relacionados a las modificaciones propias del método de preparación. Además, la ausencia de la última etapa, la liberación de electrones en estados superficiales profundos, soporta los resultados encontrados a través del presente estudio, donde se muestra que no hay generación de defectos estructurales debidos a la reducción parcial de las partículas de TiO_2 durante su deposición en el ITO.

5.2.6 Películas preparadas en medio acuoso versus películas preparadas en medio orgánico. Las películas de TiO_2 obtenidas en medio orgánico por deposición electroforética catódica, no son modificadas durante su formación por la reducción parcial de las partículas de TiO_2 , que genera defectos Ti^{3+} . En el presente capítulo, la ausencia de estos defectos fue revelada mediante el empleo de sólo técnicas electroquímicas en donde: se observó que las propiedades resistivas estaban siendo modificadas de forma distinta a las de películas formadas en medio acuoso, especialmente las resistencias R_1 y R_3 , asociadas a la resistencia de la membrana de TiO_2 y, a la resistencia a la transferencia de carga en la interfase TiO_2 /solución, respectivamente. Adicionalmente, debido a que no se estaban induciendo defectos dentro del material, las propiedades semiconductoras permanecieron prácticamente constantes, lo que llevó a que la respuesta fotoelectroquímica de las películas no presentara un comportamiento retardado y, a que por la acumulación de los e^-_{BC} , llevara a un incremento en el potencial de circuito abierto de las película en presencia de iluminación, y no a la disminución ocasionada por el atrapamiento de los e^-_{BC} en estados superficiales con energías inferiores a la de la banda de conducción del TiO_2 .

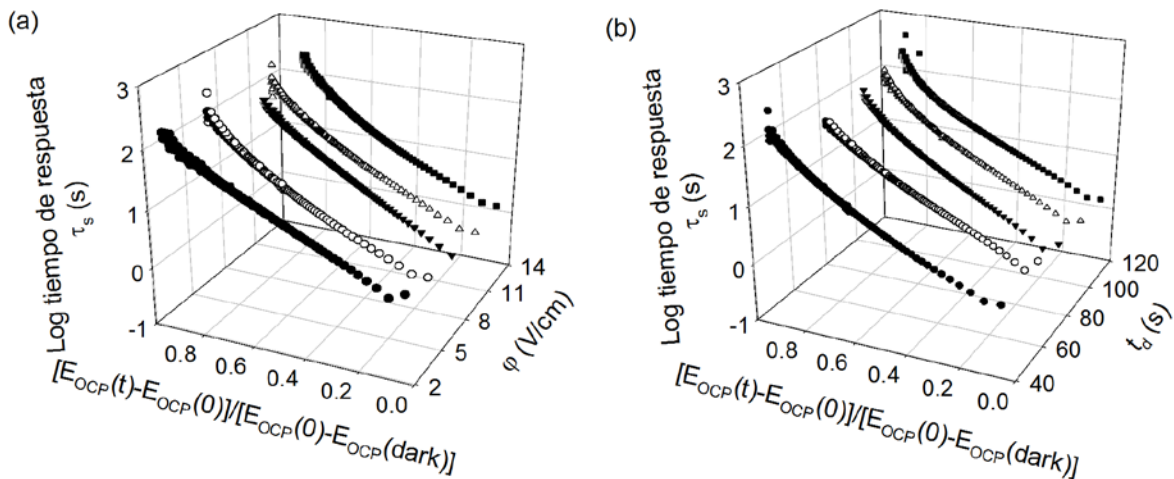


Figura 46. Cambio en el tiempo de respuesta en función de la razón de cambio del potencial de circuito abierto cuando se deja de iluminar el electrodo $[E_{\text{OCP}}(t)-E_{\text{OCP}}(0)]$, con el fotopotencial generado $[E_{\text{OCP}}(0)-E_{\text{OCP}}(\text{dark})]$, para películas de TiO_2 preparadas a diferentes ϕ (a), y t_d (b).

Todo esto mostró que la deposición electroforética catódica en medio orgánico (2-propanol), presenta ventajas frente a la deposición electroforética catódica en medio

acuoso, ya que no se están modificando las propiedades resistivas y semiconductoras de las películas por la generación de defectos que actúan como trampas para los electrones, haciendo más difícil su difusión a través de la membrana de TiO_2 y, aumentando la probabilidad de que estos se recombinen con especies en la solución. Sin embargo, la película obtenida en medio acuoso a un φ de 2.0 V/cm presentó una mayor fotocorriente, que cualquiera de las películas preparadas en medio orgánico.

Sin embargo, a la hora de seleccionar un fotoánodo para su aplicación en celdas fotoelectroquímicas de producción de hidrógeno, existen otros parámetros que también se deben tener en cuenta [24], como por ejemplo el E_{OCP} bajo iluminación, ya que este valor indicará la contribución de la iluminación en términos termodinámicos, por lo que un E_{OCP} muy negativo, implicará la necesidad de imposición de un menor potencial externo en una celda fotoelectrolítica de producción de H_2 ; ventaja que presenta la deposición en medio orgánico. Otro parámetro que también debe ser tenido en cuenta, es el potencial de banda de plana, E_{fb} , pues éste dictará el potencial electroquímico de los electrones dentro del TiO_2 , y por tanto influirá sobre el sobrepotencial necesario para la producción de H_2 , de forma similar a como lo hace el E_{OCP} bajo iluminación. Entonces, a E_{fb} más negativos, las condiciones energéticas son más favorables para la producción de H_2 .

Por todo esto, para la evaluación de la familia de materiales Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{In}, \text{Al}, \text{Ga}$) se decidió optar por la deposición electroforética en medio orgánico, ya que este material no ha sido caracterizado con técnicas electroquímicas, lo mejor será no generar ningún tipo de defecto adicional. Además, debido a que φ mostró ser una variable más determinante sobre el comportamiento de las películas, que el t_d , se escogió el φ como única variable. En el siguiente capítulo se presenta el estudio llevado a cabo con estos nuevos materiales.

5.3 Conclusiones

La deposición electroforética catódica en medio orgánico (2-propanol) de partículas de TiO_2 sobre sustratos de ITO, mostró llevar a la formación de depósitos uniformes, con una razón de deposición lineal en función de φ y t_d . Además, con el empleo de la EPD-Catódica, utilizando como solvente 2-propanol, se obtienen películas con menor masa que la obtenida en medio acuoso, lo que presume la formación de películas de TiO_2 más delgadas.

El empleo de 2-propanol como solvente no permitió la reducción parcial del TiO_2 , evitando que, durante la deposición de las películas, se formaran defectos dentro del material. Esto fue evidenciado por la caracterización electroquímica realizada a la serie de películas obtenidas a diferentes t_d y φ , mostrando que no se están introduciendo defectos

que actúen como donadores de electrones, ya que tanto N_d como E_{fb} se mantuvieron constantes. Además, no se están generando estados superficiales que actúen como trampas, causando una respuesta retardada y un detrimento en la actividad fotoelectroquímica de los electrodos. La no generación de defectos, durante la deposición de las partículas de TiO₂ en medio orgánico, también fue corroborada con la estimación del tiempo de vida media de los electrones.

5.4 Bibliografía

- [1] G. Waldner, J. Krýsa (2005) *Electrochim. Acta* 50:4498.
- [2] X. Gan, X. Li, X. Gao, X. He, F. Zhuge (2009) *Mater. Chem. Phys.* 114:920.
- [3] M. Long, W. Cai, H. Kisch (2008) *Chem. Phys. Lett.* 461:102.
- [4] N.K. Allam, C.A. Grimes (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:1468.
- [5] M. Radecka, A. Trenczek-Zajac, K. Zakrzewska, M. Rekas (2007) *J. Power Sources* 173:816.
- [6] J. Manriquez, L.A. Godínez (2007) *Thin Solid Films* 515:3402.
- [7] T. Lana-Villarreal, J. Bisquert, I. Mora-Seró, P. Salvador (2005) *J. Phys. Chem. B* 109:10355.
- [8] P. Acevedo-Peña, G. Vázquez, D. Laverde, J.E. Pedraza-Rosas, J. Manriquez, I. González (2009) *J. Electrochem. Soc.* submitted.
- [9] L. Besra, M. Liu (2007) *Prog. Mater. Sci.* 52:1.
- [10] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban, P. Salvador (2002) *J. Phys. Chem. B* 106:334.
- [11] F. Di quarto, A. Di Paola, C. Sunseri (2005) *J. Electrochem. Soc.* 127:1016.
- [12] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban (2005) *J. Electrochem. Soc.* 150:E293.
- [13] F.Y. Oliva, L.B. Avalle, E. Santos, O.R. Cámara (2002) *J. Photochem. Photobiol. A* 146:175.
- [14] S.H. Kang, J.-Y. Kim, Y.-E. Sung (2007) *Electrochim. Acta* 52:5242.
- [15] S.S. Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar, P.S. Patil (2009) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93: 183.
- [16] K.M. Karuppasamy, A. Subrahmanyam (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:1322.
- [17] C. Bhattacharya, J. Datta (2007) *J. Solid State Electrochem.* 11:215.
- [18] D. Jiang, H. Zhao, S. Zhang, R. John (2003) *J. Phys. Chem. B* 107:12774.
- [19] M. Radecka (2004) *Thin Solid Films* 451-452:98.
- [20] H. Wang, J. He, G. Boschloo, H. Lindström, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist (2001) *J. Phys. Chem. B* 105:2529.
- [21] X. Qian, D. Qin, Q. Song, Y. Bai, T. Li, X. Tang, E. Wang, S. Dong (2001) *Thin Solid Films* 385:152.
- [22] S.M. Pawar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale (2008) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92:45.
- [23] J. Bisquert, Q. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126:13550.
- [24] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrel (2002) *Int. J. Hydrogen Energy* 27:991.

CAPÍTULO 6.

Formación Electroforética de Películas de Bi_2MNbO_7 (M = Al, In, Ga) en medio Orgánico: Efecto del Campo Eléctrico Sobre su Morfología y Desempeño Electroquímico

Resumen

En este capítulo se evalúa la preparación de películas semiconductoras de una nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 , y se realiza una caracterización electroquímica, para evaluar su potencial uso en celdas fotoelectroquímicas. La deposición electroforética en medio orgánico (2-propanol) de partículas de Bi_2MNbO_7 , llevó a la formación de depósitos uniformes en todo el sustrato ITO, sin importar si la deposición se llevara a cabo de forma anódica ($\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$), o catódica ($\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$). En las imágenes de SEM de las películas formadas, se observó un crecimiento uniforme y unidireccional, y que la porosidad es controlada por el φ impuesto para formar las películas. En la caracterización electroquímica se determinó que, durante la formación de las películas de Bi_2MNbO_7 en medio orgánico, no se están generando defectos que actúen como donadores de electrones, ya que tanto N_d como E_{fb} se mantuvieron constantes. También se concluyó que, debido a los defectos estructurales propios de la síntesis de los nanomateriales, asociados a la presencia de diferentes óxidos, la respuesta electroquímica obtenida, no es apropiada para un electrodo que se quiere emplear como fotoánodo; por lo que las películas formadas, fueron consideradas como no aptas para su evaluación en una celda fotoelectrolítica de producción de H_2 .

6.1 Introducción

La electrólisis del agua puede ocurrir sobre un material semiconductor, sin la aplicación de un potencial eléctrico externo, cuando éste es excitado con luz suficientemente energética, siempre y cuando el potencial de la banda de conducción del semiconductor sea más negativo que el potencial de reducción del agua para formar H_2 (0 V vs. SHE a pH=0) y, el potencial de la banda de valencia del semiconductor sea más positivo que el potencial de oxidación del agua para formar O_2 (1.23 V vs. SHE a pH=0). Como la mayoría de los fotocatalizadores simples utilizados convencionalmente en aplicaciones ambientales, no satisfacen estos dos requerimientos mínimos para la fotoelectrólisis del agua, varios investigadores en todo el mundo se han dedicado al estudio de diferentes familias de semiconductores, teniendo en cuenta que estos materiales no sólo

tienen que absorber la mayor cantidad de energía solar, sino que también deben mostrar una adecuada actividad catalítica de las posibles reacciones que sucederán sobre el electrodo, como por ejemplo la oxidación del agua [1].

Nuevos materiales semiconductores, entre los cuales se destacan los titanatos, los niobiatos y los tantalatos, con estructuras laminares o tuneladas tipo perovskita (ABO_3 : SrTiO_3 , NaTaO_3 , LaTiO_3) o relacionadas ($A_nB_mO_{3m+k}$: KLaTiO_4 , CaTa_2O_6 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, BaTi_4O_9 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$, $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_{13}$, $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{K}_2\text{PrTa}_5\text{O}_{15}$, $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) [2-6], tipo estibotantalita (ABO_4 : BiMO_4 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)), tipo wolframita (ABO_4 : InMO_4 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$)) y tipo pirocloro ($A_2B_2O_7$: Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Fe}, \text{Sm}$)) [7-10], han sido recientemente ensayados en la producción de hidrógeno, mostrando una alta actividad, por lo que se han propuesto como materiales apropiados para ser aplicados en celdas fotoelectroquímicas, pero hasta ahora la mayoría de ellos (sino es que todos) sólo han sido probados como fotocatalizadores en suspensión.

La mayor parte de estos nuevos materiales han sido preparados a través de la técnica de reacción en estado sólido (*solid state reaction*, SSR), empleando como materia prima óxidos y carbonatos, los cuales son calcinados a elevadas temperaturas ($> 1000^\circ\text{C}$) bajo condiciones severas durante un tiempo considerable, para permitir la difusión de los cationes metálicos. Sin embargo, este método conduce generalmente a materiales con una baja área superficial ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$), tamaños de partícula no uniformes y, una baja pureza de las fases cristalinas.

Garza-Tovar *et al.* [11] desarrollaron recientemente un método sol-gel que permite la preparación de nanomateriales Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Sm}$) bajo condiciones suaves, en el cual pueden controlarse sus propiedades estructurales y texturales. Sus resultados muestran una disminución en la brecha entre las bandas de los materiales y, un incremento considerable en el área superficial (pasaron de $\sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ [9] a más de $20 \text{ m}^2/\text{g}$). Además, cuando la actividad fotocatalítica de los materiales fue ensayada en la oxidación de azul de metileno, con el fin de compararlos con los obtenidos por reacción en estado sólido y el TiO_2 Degüssa P-25, se encontró un notable incremento de la actividad de los materiales preparados por Sol-Gel, comparados con los obtenidos por SSR, casi duplicando la velocidad de oxidación, y tres veces mayor que la obtenida con el dióxido de titanio.

Hasta donde tiene conocimiento el autor, no se ha encontrado ningún estudio que evalúe estos materiales como electrodos, siempre se han empleado como polvos en suspensión. Sólo Gurunathan y Maruthamuthu [12] han estudiado el empleo de un material similar, el $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, que presenta la misma estructura cristalina de los materiales Bi_2MNbO_7 , pero preparados por SSR. La eficiencia en la producción de hidrógeno fue de 0.83 % en un sistema fotocatalítico de polvos en suspensión. Complementaron su estudio con la evaluación voltamperométrica de electrodos hechos con pellets sinterizados del

material empleado, de donde reportaron que presenta un potencial de banda plana de -0.65 V vs. SHE, el cual es adecuado para su posible aplicación en la producción de hidrógeno.

En la Figura 47 pueden observarse los potenciales de las bandas de valencia y de conducción, de los materiales Bi_2MNbO_7 , hasta ahora determinados solo por aproximaciones teóricas [8], comparados con los del TiO_2 Degüssa P-25. La gran diferencia entre el potencial de la banda de conducción y el potencial de reducción de los hidrogeniones, es la adecuada para un material que se quiere emplear como ánodo en una celda fotoelectrolítica. Además, debido a que la banda de valencia tiene un potencial mayor al potencial de oxidación del agua, el material no se oxidará en soluciones acuosas, garantizando su estabilidad en operación, sin la necesidad de agregar un agente aceptor de huecos (donor de electrones).

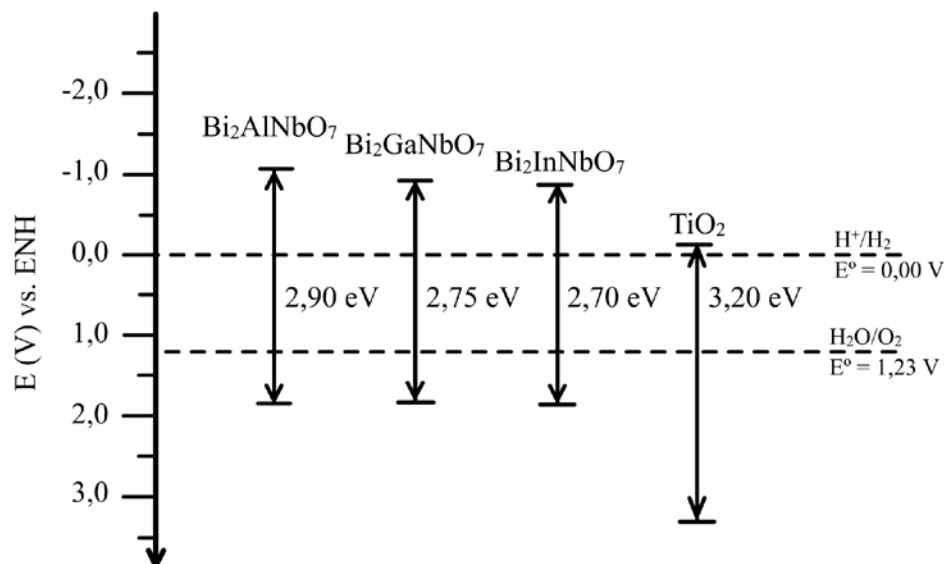


Figura 47. Diagrama de bandas de los materiales Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{In}, \text{Ga}$) a $\text{pH} = 0$.

La gran actividad fotocatalítica de los materiales Bi_2MNbO_7 preparados por el método sol-gel, sus propiedades fotofísicas (brecha entre las bandas en el rango visible), la inexistencia de investigaciones, tanto en la preparación de películas semiconductoras de este material, como en su evaluación y caracterización electroquímica (como por ejemplo el desconocimiento del potencial electroquímico de las bandas de valencia y conducción del material), impulsaron la realización de la investigación consignada en el presente capítulo, donde, a partir de los polvos de estos materiales, se prepararon películas por medio de la técnica de deposición electroforética, y se realizó una caracterización electroquímica por medio de las técnicas de voltamperometría, cronoamperometría, potencial de circuito abierto y espectroscopia de impedancia electroquímica; lo que contribuirá al estado del arte, como un avance en la evaluación de estos materiales, para ser aplicados en celdas fotoelectrolíticas para la producción de hidrógeno a partir de agua.

6.2 Resultados y discusión

Debido a que la preparación de los materiales no hacía parte de la presente investigación, pero sí de un macroproyecto en el cual se encuentra ésta enmarcada, en la Tabla 5 se presenta un resumen de la caracterización hecha a los nanomateriales preparados para ser depositados por medio de la técnica de EPD, objeto de este trabajo. Según los resultados de Garza-Tovar *et al.* [11], la temperatura de calcinación de estos materiales más apropiada es de 400°C, lo que evita una drástica disminución en el área superficial de los polvos y, una disminución de la actividad fotocatalítica de los materiales cuando éstos se calcinan a temperaturas superiores. De acuerdo a lo anterior, ésta relativa baja temperatura de 400°C se empleó para calcinar los materiales, lo cual conlleva a que éstos sean una mezcla de fases, como lo muestran los resultados de DRX. Por otra parte, estos materiales presentan una alta área superficial, comparada con los materiales preparados por SSR, y un band gap < a 2.7 eV, indicando que estos materiales pueden absorber luz visible.

Tabla 5. Resumen de la caracterización previa realizadas sobre los materiales en polvo, empleados en el presente capítulo para la formación de películas por EPD.

Material	DRX (Fases probables)	Área superficial (m ² /g)	UV-Vis	
			λ (nm)	E _g (eV)
Bi ₂ AlNbO ₇	Bi ₂ AlNbO ₇	62	542.11	2.29
	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅			
	BiNbO ₄			
	Bi ₃ NbO ₇			
	Bi ₂ O ₃			
Bi ₂ GaNbO ₇	Bi ₂ GaNbO ₇	72	554.42	2.24
	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅			
	BiNbO ₄			
	Bi ₃ NbO ₇			
	Bi ₂ O ₃			
Bi ₂ InNbO ₇	Bi ₂ InNbO ₇	73	470.05	2.64
	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅			
	BiNbO ₄			
	Bi ₃ NbO ₇			
	Bi ₂ O ₃			

Como se mencionó al final del capítulo anterior, la deposición electroforética de esta nueva familia de materiales, sobre sustratos de vidrio ITO, se llevó a cabo en medio orgánico (2-propanol) para evitar una posible modificación de los materiales durante su deposición. No obstante, se debe tener en cuenta que la deposición de TiO₂, fue una

deposición electroforética catódica, debido a que el exceso de carga superficial de este material era positivo (ver anexo I); pero para esta nueva familia de materiales las cosas son diferentes, ya que a excepción del $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$, los materiales presentan un exceso de carga negativo, lo que llevaría a una deposición electroforética anódica. Para solucionar este inconveniente, y realizar una deposición electroforética catódica para todos los materiales, se podría pensar en emplear un dispersante adecuado, que lleve a una inversión en el sentido (de negativo a positivo) del exceso de carga superficial, garantizando que todos tengan una deposición electroforética catódica. Sin embargo, se decidió no modificar los materiales, y aprovechar la oportunidad que brinda este comportamiento, para evaluar la posibilidad de modificaciones durante la deposición electroforética anódica.

A continuación se presentan los resultados de la preparación de las películas, por deposición electroforética de materiales de la familia Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), preparados por la técnica de sol-gel, y su caracterización electroquímica.

6.2.1 Deposición y caracterización morfológica de películas de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$). La variación de la densidad de corriente que pasa a través de los electrodos, i , durante la deposición electroforética de las películas de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), en función del campo eléctrico impuesto, φ , se presenta en las Figuras 48 (a-c). Los valores de i son pequeños debido a la baja conductividad del solvente. El $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ alcanzó corrientes superiores a los otros materiales, fenómeno que puede estar asociado a las reacciones adicionales que ocurren durante la deposición electroforética catódica, ya que la magnitud del exceso de carga superficial de los materiales es similar. Cabe mencionar que, a pesar de los valores de i registrados son muy diferentes para los tres materiales, a los 40 s de deposición, la i registrada presenta una dependencia lineal con el φ impuesto para formar la película.

La masa depositada por unidad de área, m_d , sobre el ITO (cátodo), también fue medida, y está representada, en función de φ , en la Figura 48 (d). Cuando el φ impuesto fue variado, no se obtuvo una dependencia lineal entre m_d y φ , como se ha venido presentando para el TiO_2 (incluyendo la curva para el $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$, material que al igual que el TiO_2 , se depositó por EPD-Catódica). De los resultados obtenidos, sencillamente se puede decir que, m_d se incrementó con φ de una forma similar para los tres materiales, fenómeno que puede ser asociado a la naturaleza propia de los mismos. Por otra parte, el comportamiento presentado por los materiales, además de la dependencia de la naturaleza del material, también puede estar asociado a que la deposición electroforética potencioestática ocurre en dos etapas, dependientes del tiempo de deposición, una primera donde hay una dependencia lineal entre el potencial y la masa depositada, pues la película formada sólo ocasiona una pequeña caída de potencial, pero a medida que se incrementa el tiempo de deposición y, la película se hace más gruesa, la caída de potencial a través de la

misma se hace tan grande, que puede ocasionar una variación en la razón de deposición de las partículas en suspensión, y es en este punto donde la masa depositada toma otra dependencia de φ [13].

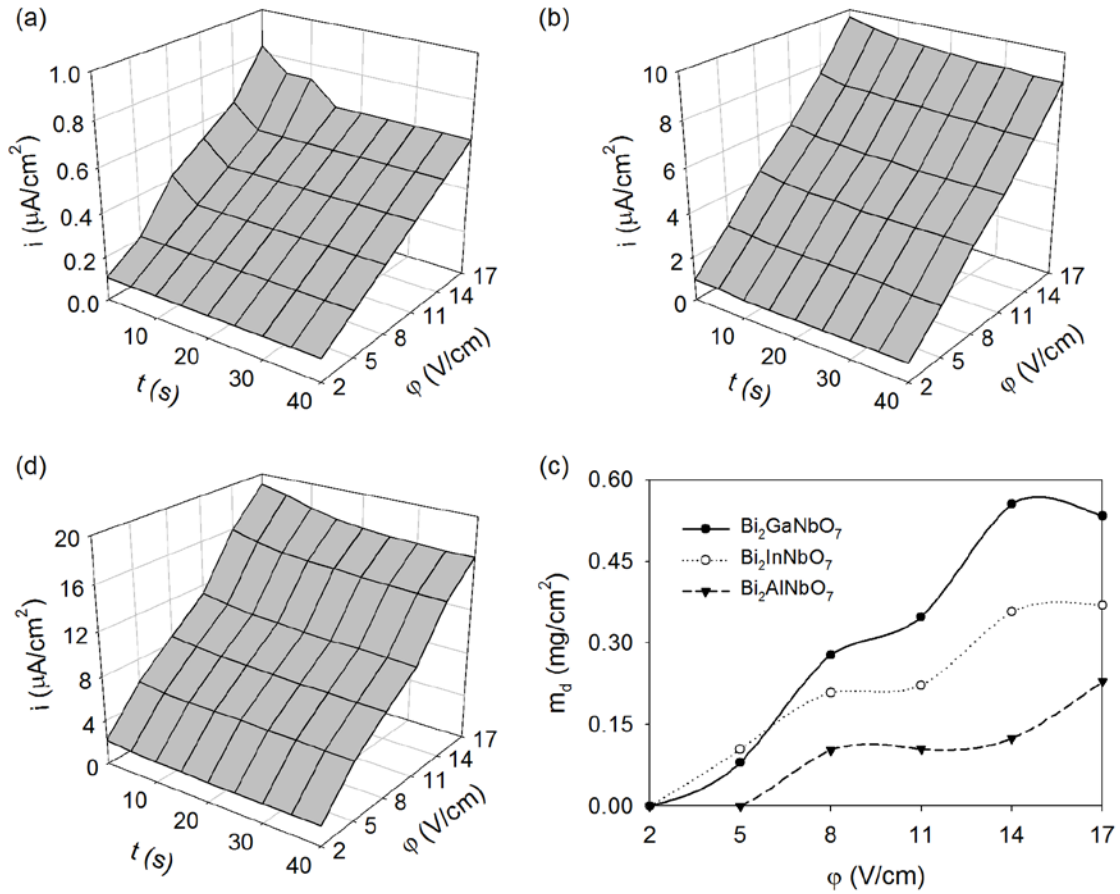


Figura 48. Variación de la corriente durante la deposición electroforética de las películas de Bi_2MNbO_7 ($M =$ (a) Al , (b) Ga y, (c) In), en función del φ impuesto, y (d) masa depositada por unidad de área, m_d , en función de φ .

Para estudiar el efecto de φ sobre la morfología de las películas de Bi_2MNbO_7 formadas, se tomaron imágenes de SEM a 1500 X y 3500 X de películas de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ obtenidas a diferentes condiciones, como se muestran en la Figura 49, que a manera de ejemplo ilustraría lo que sucede con los demás materiales. Para una φ de 2 V/cm , el material no recubre todo el ITO expuesto en la suspensión, y en la imagen de SEM obtenida, se observa que la superficie no es uniforme, sino que está compuesta por diferentes aglomerados de varios tamaños. Para φ mayores, la superficie se muestra más homogénea, con ausencia de grietas, probablemente porque la masa depositada es muy pequeña; por lo que el secado al aire de las muestras, no causa modificación de la morfología de las películas, como si ocurre con las películas de TiO_2 depositadas, tal como se comprobó en este trabajo. Además, cabe resaltar que con el incremento de φ , la

superficie se mantiene uniforme, pero la porosidad de la película formada parece hacerse menor, presentándose huecos de menor tamaño entre los aglomerados que forman la película.

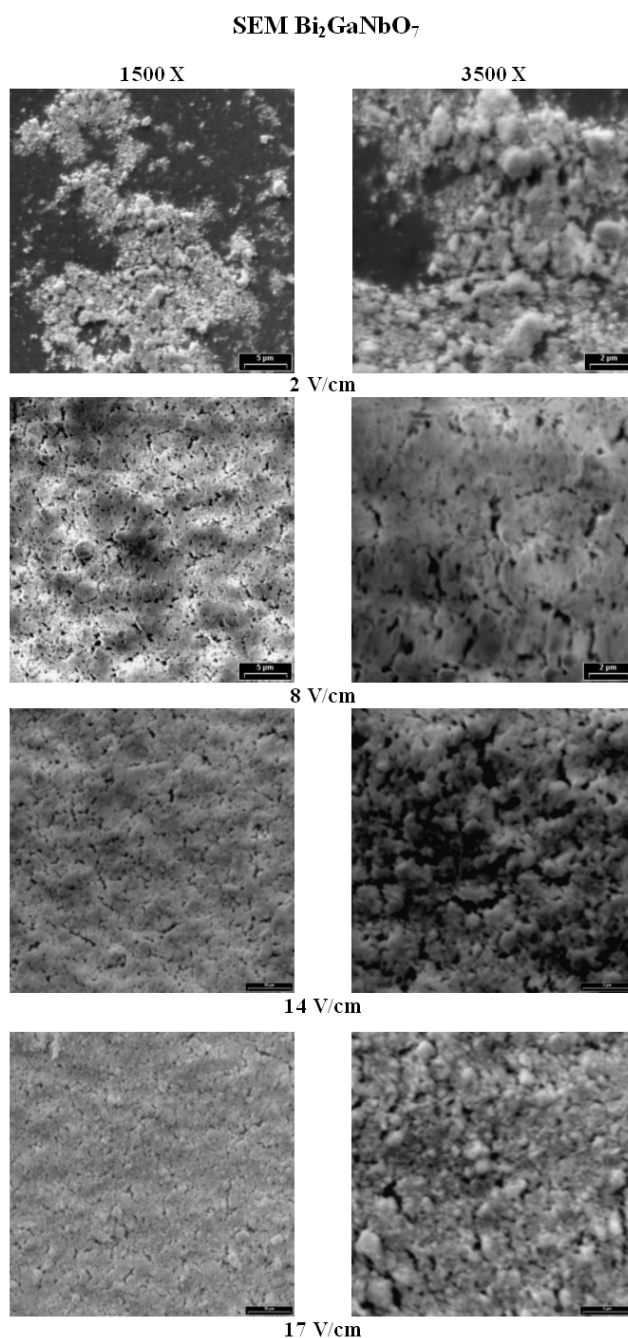


Figura 49. Imágenes de SEM obtenidas a 1500 X y 3500 X, de película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ obtenidas en diferentes condiciones, indicadas en la figura.

Buscando evaluar la influencia de φ sobre las propiedades resistivas y semiconductoras, y el comportamiento fotoelectroquímico de las películas de Bi_2MNbO_7 formadas por EPD, a continuación se presenta la caracterización electroquímica de las mismas. Cabe señalar que, debido a que el presente estudio busca evaluar principalmente

el efecto del ion metálico M ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), los resultados obtenidos siempre se presentarán de forma simultánea para los tres metales, lo que facilita la comparación del comportamiento de estos tres materiales.

6.2.2 Propiedades resistivas. La obtención de los espectros de impedancia de las películas de Bi_2MNbO_7 , se llevaron a cabo a 5 potenciales, E_s ($E_s = E_{\text{OCP}}, 0.0, 0.25, 0.50$ y 0.75 V), los cuales se impusieron durante un tiempo de 20 minutos para estabilizar las interfases. Los espectros de EIS fueron obtenidos con una amplitud de la perturbación sobre E_s de ± 10 mV/s, y en un intervalo de frecuencias de 10 kHz hasta 10 mHz. En la Figura 50, se presentan los espectros de Nyquist y Bode, obtenidos, a un $E_s = E_{\text{OCP}}$, para las películas de Bi_2MNbO_7 . Estos espectros son similares a los obtenidos experimentalmente para las películas de TiO_2 (capítulos 4 y 5), presentando un comportamiento típico de un capacitor (valores θ cercanos a 90°), ya que estos materiales, en circuito abierto, actúan como una película dieléctrica depositada sobre el ITO [13].

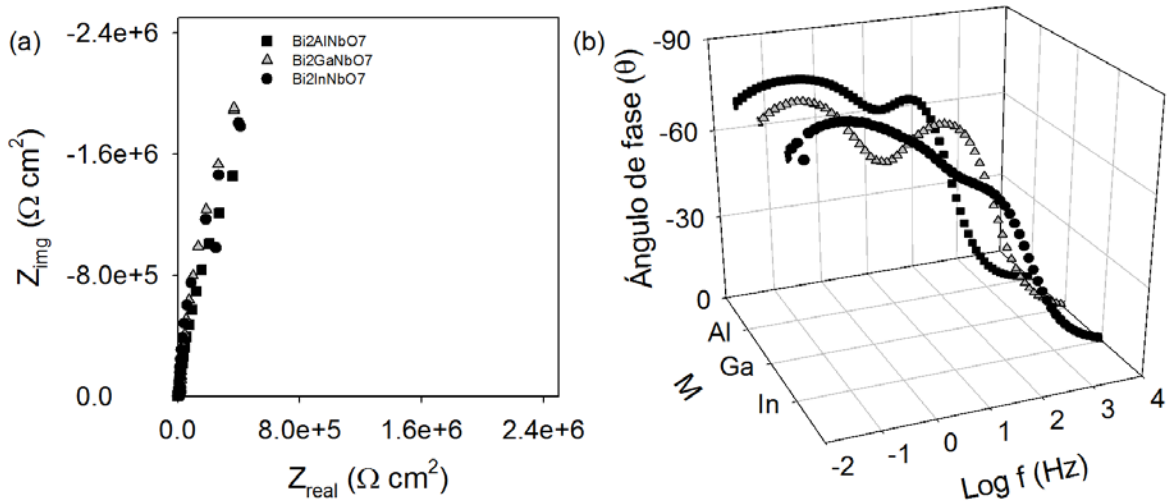


Figura 50. Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode, obtenidos para las películas de Bi_2MNbO_7 , preparadas a: un t_d de 40 s y, un ϕ de 8 V/cm.

Todas las películas mostraron la presencia de dos constantes de tiempo, dependientes no sólo del tipo de material empleado (Figura 50), sino que también, de las condiciones impuestas para la formación de las películas (Figura 51). En la Figura 51 sólo se presentan los diagramas obtenidos con el $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, porque los tres materiales exhibieron el mismo comportamiento. La frecuencia en la que se presenta la primera constante de tiempo (frecuencias intermedias), no mostró ser dependiente de ϕ y, además, los ángulos de fase de la primera constante de tiempo presentan dos tendencias, donde a bajos ϕ , $\phi < 5$ V/cm, tiende a disminuir, pero a ϕ de 8 V/cm vuelve a incrementarse, y se disminuye con el incremento de ϕ . Sin embargo, para la segunda constante de tiempo, los ángulos de fase son prácticamente independientes, alcanzando valores de θ muy cercanos a 90° .

El comportamiento presentado por estos materiales, no es tan claro como el encontrado para el TiO_2 (Capítulo 5). Como se ha indicado en los dos capítulos anteriores, la primer constante de tiempo está asociada a la resistencia de la película de óxido formada, y ya que durante la deposición electroforética de los materiales no se encontró un crecimiento lineal, m_d vs. φ (Figura 48) y, se observó en imágenes de SEM que su porosidad también varía con φ (Figura 49), un comportamiento, como el encontrado para estos materiales, muestra la estrecha relación existente entre la resistencia de la película de óxido formada y su morfología.

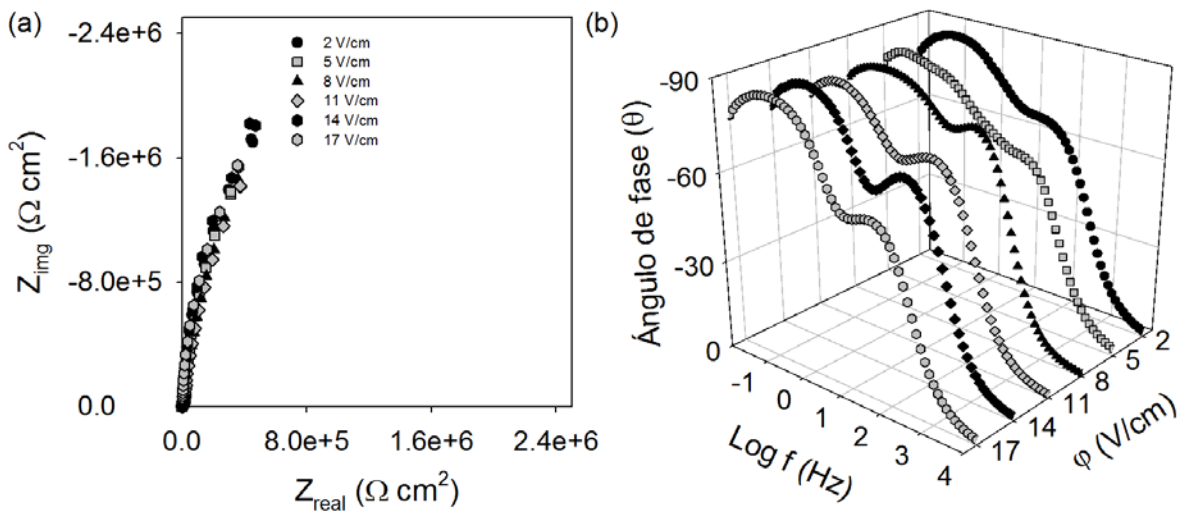


Figura 51. Diagramas de (a) Nyquist y (b) Bode, obtenidos para las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, preparadas a diferentes campos eléctrico, φ .

El efecto de E_s sobre los espectros de impedancias de las películas de Bi_2MNbO_7 , se presentan a manera de ejemplo en la Figura 52, para una película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ preparada a un φ de 8.0 V/cm, y un tiempo de deposición de 40 s. Ambas constantes de tiempo mostraron ser dependientes de E_s , sin embargo, la segunda constante de tiempo, que es asociada a las reacciones que ocurren en la superficie de la película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$, presenta mayores modificaciones. Donde un incremento de E_s , lleva a una disminución del valor de θ hasta valores inferiores a 45° , Figura 52 (b), y a un cambio en el segundo bucle de los diagramas de Nyquist, Figura 52 (a), disminuyendo notoriamente los valores de Z_{im} , hasta formar un semicírculo. En cuanto al bucle formado a frecuencias intermedias, de la misma forma que para el TiO_2 depositado en medio orgánico, su dependencia con E_s se hizo cada vez menor, conforme el φ empleado para la formación de la película se hace mayor (lo que involucra un incremento en m_d), fenómeno que parece estar relacionado con el espesor de la película.

Para obtener información cuantitativa de estos diagramas, se pueden emplear los circuitos equivalentes, con los cuales, en una forma eficiente y sencilla, se ajustan los

espectros experimentales a un circuito eléctrico equivalente, *cee*, permitiendo asociar sus componentes, a parámetros físicos de los electrodos en estudio.

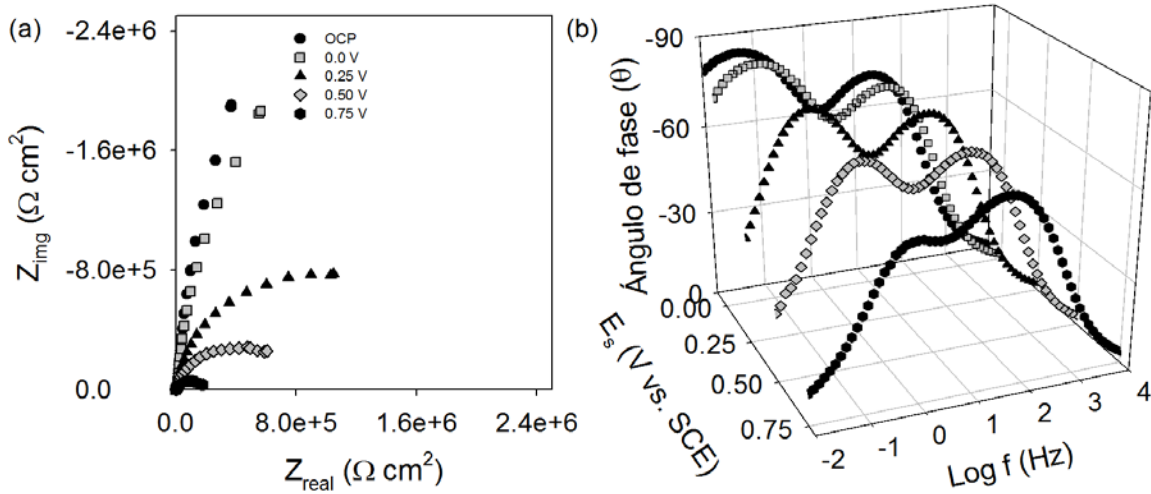


Figura 52. Efecto del E_s impuesto sobre los diagramas de Nyquist y Bode, para una película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$, obtenida a un t_d de 40 s, y un ϕ de 8 V/cm.

6.2.2.1 *Ajuste al circuito equivalente y análisis de los espectros de impedancia.* En los capítulos anteriores, se ha mostrado que un circuito con dos constantes de tiempo anidadas, es una buena aproximación para la simulación de los espectros de impedancia de películas semiconductoras nanoestructuradas. Por lo que, los espectros experimentalmente obtenidos con las películas preparadas, con la nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 , también se ajustaron con este circuito equivalente. En la Tabla 6, se presenta un resumen de los valores de las constantes (R_1 , Q_{ITO} , n_{ITO} , R_3 , Q_3 y n_3), resultantes del ajuste del *cee* de los espectros de EIS obtenidos experimentalmente.

En los ajustes del *cee* se encontró que la constante n_{ITO} , presentó, en los tres casos expuestos en la Tabla 6, un valor promedio de aproximadamente 0.90, por lo que se asume que el comportamiento de este elemento de fase constante es muy similar al de un capacitor ideal, es decir que $Q \approx C$, donde C es la capacitancia asociada a la superficie descubierta de ITO/Electrolito, obtenida del ajuste de los espectros de EIS. Las variaciones en el valor de Q_{ITO} para los diferentes metales M , puede ser ocasionado a que cada película presenta una porosidad diferente, por lo que el área de ITO expuesta es diferente en cada caso. A pesar de que E_s causa pequeñas modificaciones en la primer constante de tiempo (la que se presenta a frecuencias intermedias), el valor de Q_{ITO} no es modificado considerablemente, lo que deja los cambios únicamente a R_1 , que representa la resistencia de la película de óxido, y como se observa en la Tabla 6, ésta disminuye con el incremento del E_s , como lo presentaron las películas de TiO_2 formadas en medio orgánico (Capítulo 5). Por otra parte, la variación de ϕ causa un incremento en el valor de Q_{ITO} , que puede ser

asociado a la disminución del área del ITO expuesta al electrolito, debido a la disminución de la porosidad de las películas formadas.

Tabla 6. Valores de los ajustes de los elementos del circuito equivalente, en función de M , φ y, E_s , resultantes del ajuste de los espectros obtenidos experimentalmente, para diferentes series de películas de Bi_2MNbO_7 , que representan el comportamiento global de todas las películas preparadas.

constantes del <i>cee</i>						
Efecto de M	Q_{ITO}	n_{ITO}	R_1	Q_3	n_3	R_3
Al	4.77E-06	0.89	1.09E+04	4.09E-06	0.99	1.15E+07
Ga	3.34E-06	0.91	4.09E+04	3.88E-06	0.99	1.89E+07
In	4.40E-06	0.92	6.77E+03	3.18E-06	0.97	1.69E+07

Efecto de E_s ($\text{Bi}_2\text{GaInNbO}_7$)	Q_{ITO}	n_{ITO}	R_1	Q_3	n_3	R_3
OCP	3.34E-06	0.91	4.09E+04	3.88E-06	0.99	1.89E+07
0	3.28E-06	0.91	3.58E+04	3.68E-06	0.99	9.62E+06
0.25	2.96E-06	0.91	2.99E+04	3.51E-06	0.95	1.68E+06
0.5	3.76E-06	0.85	2.08E+04	2.19E-06	0.89	7.12E+05
0.75	2.98E-06	0.86	1.67E+04	6.47E-06	0.83	1.73E+05

Efecto de φ ($\text{Bi}_2\text{AlInNbO}_7$)	Q_{ITO}	n_{ITO}	R_1	Q_3	n_3	R_3
2	4.95E-06	0.91	1.05E+04	3.90E-06	1.00	1.28E+07
5	4.91E-06	0.89	6.96E+03	4.25E-06	0.92	4.68E+07
8	4.77E-06	0.89	1.09E+04	4.09E-06	0.99	1.15E+07
11	4.60E-06	0.89	3.17E+04	4.18E-06	0.97	1.18E+07
14	4.22E-06	0.92	1.70E+04	4.19E-06	1.00	1.04E+07
17	3.47E-06	0.92	6.99E+03	4.93E-06	1.00	1.01E+07

La resistencia de la película de óxido nanoestructurada, R_1 , presenta también una pequeña variación para los tres materiales, lo que refleja una dependencia en las propiedades resistivas de la película, según el ion metálico M presente en el semiconductor, que puede estar relacionada al nivel de defectos propios de cada uno de ellos. Por otra parte, y como se observo en la Figura 51, R_1 no presenta una dependencia clara con φ , lo que podría relacionarse, no sólo con variaciones en la porosidad del material, sino también en la masa depositada, m_d (Figura 48).

En general, n_3 también presenta valores cercanos a 1.0, evidenciando la homogeneidad de la superficie de las películas preparadas. Aunque, de forma general, Q_3 se mantiene prácticamente constante con las tres variables evaluadas, E_s si ocasiona una considerable variación en el valor de R_3 , debido a la despolarización de la superficie de las películas de óxido, ya que a potenciales mayores a 0.75 V se presenta la reacción de evolución de oxígeno. Sin embargo, ni el ion metálico M , y tampoco el φ impuesto para

formar la película, causaron modificaciones considerables en el valor de R_3 . Las propiedades resistivas de las películas formadas mostraron estar relacionadas con el φ impuesto para formar la película, el E_s empleado para estabilizar las interfases y, el ion metálico M.

6.2.3 Propiedades semiconductoras. El barrido cíclico del potencial en las mediciones de capacitancia (en 1 kHz), se inició a partir del potencial de estabilización E_s (impuesto, inicialmente durante 20 minutos, para estabilizar las interfases) hasta -0.20 V, y luego se invertía la dirección de barrido hasta nuevamente E_s . La velocidad del barrido, v , del potencial de medición, E_m , fue de 200 mV/s, y la amplitud de la perturbación ac fue de ± 10 mV. La capacitancia del espacio carga, C_{SC} , se calculó asumiendo: $C = 1/(\omega Z_{im})$. Donde C es la capacitancia obtenida del experimento y, está compuesta por C_{SC} en serie con la capacitancia de Helmholtz, C_H ; ω es la frecuencia angular y, Z_{im} es la componente imaginaria de la medición de impedancia. C_{SC} puede ser derivada de la ecuación (1), donde C_H es considerada como un valor constante de $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ [14].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H} \quad (1)$$

En la Figura 53 (a), se presentan las curvas de C_{SC}^{-2} vs. E_m , obtenidas a diferentes E_s , para las películas de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ formadas por EPD. Tanto el intervalo de potenciales de E_m , $-0.2 \leq E_m \leq 0.1$ V, en que se presenta una relación lineal entre C_{SC}^{-2} y E_m , como los valores de C_{SC}^{-2} , mostraron ser prácticamente independientes del E_s y, de la dirección del barrido de potencial, provocando que las gráficas obtenidas en ambos barridos, se superpongan. Sin embargo, cuando el potencial de estabilización, se lleva hasta 0.75 V, la capacitancia presenta una histéresis (en el barrido hacia adelante), para potenciales mayores a 0.2 V, comportamiento que puede estar relacionado con la presencia de alguna reacción de oxidación, reversible, que modifica las propiedades del electrodo.

El incremento en el valor del φ empleado para formar las películas, mostró incrementar los valores de C_{SC}^{-2} , especialmente para potenciales más positivos de la región en que se presenta una relación lineal entre E_m vs. C_{SC}^{-2} , como se ilustra en la Figura 53 (b), para las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ obtenidas a diferentes φ . Este comportamiento puede estar relacionado con el incremento en el espesor de la película formada.

El efecto del ion metálico M sobre las curvas E_m vs. C_{SC}^{-2} , se presenta en la Figura 54, para películas formadas a un φ de 11 V/cm. La histéresis ya mencionada, se presenta en el mismo intervalo de potenciales, para los tres materiales, sin embargo, aunque los valores de C_{SC}^{-2} mostraron variar dependiendo del ion metálico M, el intervalo de potenciales de E_m , comprendido desde -0.2 V hasta 0.1 V, en que se presenta una relación lineal entre C_{SC}^{-2} y E_m , permaneció constante. Cabe mencionar que, en este mismo

intervalo de potenciales, las películas de TiO_2 , formadas en medio acuoso y orgánico, mostraron la dependencia lineal en las curvas E_m vs. C_{SC}^{-2} (figuras 29 y 42), por lo que este comportamiento se puede relacionar al tipo de películas que se están formando (tanto el proceso, como el material y el sustrato empleado).

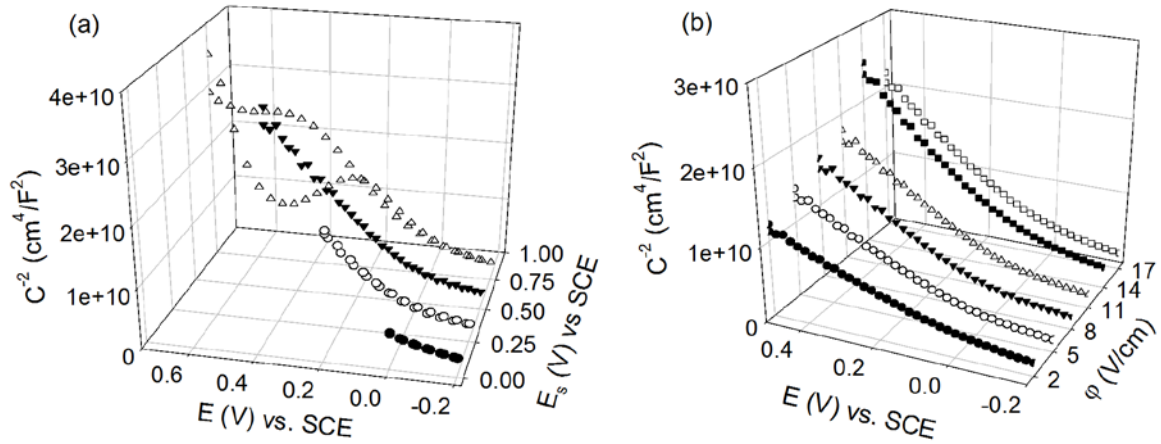


Figura 53. Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4/F^2) vs. E_m (V), obtenidas para: (a) La película de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$ formada a un ϕ de 8 V/cm, medidas a diferentes E_s ; y; (b) las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ formadas a diferentes ϕ , medida a un E_s de 0.5 V.

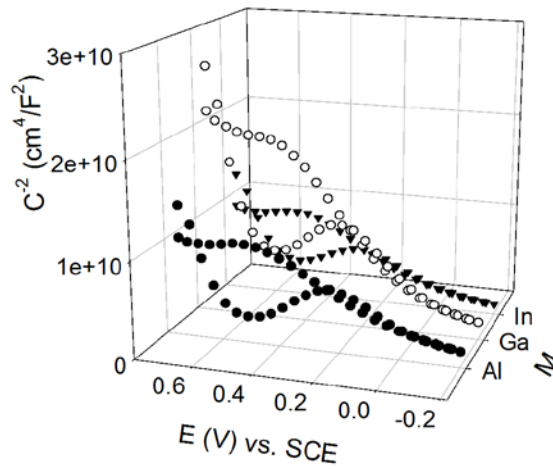


Figura 54. Curvas de C_{SC}^{-2} (cm^4/F^2) vs. E_m (V), medidas a un E_s de 0.5 V, para las películas de Bi_2MNbO_7 ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), formadas a un ϕ de 11 V/cm.

Debido a que para todas las películas, la pendiente que se forma en la zona lineal es positiva, es decir que se comportan como semiconductores *tipo n*, la densidad de donadores, N_d , y el potencial de banda plana, E_{fb} , pueden ser calculados en este intervalo de potencial, con la relación de M-S, que se muestra en la ecuación (5).

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^{-2}} = \frac{2N_A}{N_d F \epsilon_r \epsilon_0} \cdot \left(E_m - E_{\text{fb}} - \frac{RT}{F} \right) \quad (5)$$

Donde: N_A es el número de Avogadro (6.02×10^{23} 1/mol), N_d (cm^{-3}) es la densidad de donadores, F es la constante de Faraday ($\sim 9.65 \times 10^4$ C/mol), ϵ_r es la permitividad relativa, ϵ_0 es la permitividad del vacío (8.8542×10^{-12} F/m), E_m (V) es el potencial en el cual se realiza la medición, E_{fb} (V) es el potencial de banda plana, R la constante de los gases (8.314 J/K mol) y T la temperatura absoluta en grados Kelvin (~ 298 °K). Debido a que no se cuenta con un valor de ϵ_r , N_d no puede ser estimada, por lo que se determinará el valor de $N_d \times \epsilon_r$.

Para el cálculo de E_{fb} y $N_d \times \epsilon_r$, se realizó un ajuste a una línea recta en la zona de potenciales entre -0.2 V y 0.1 V, por medio de la ecuación (5), asumiendo que, a temperatura ambiente, la contribución del tercer término dentro del paréntesis es despreciable.

Los valores de $N_d \times \epsilon_r$ y E_{fb} , obtenidos para las películas formadas, se presentan en la Tabla 7. Aunque el valor de ϵ_r sea desconocido, se podría esperar, que por la naturaleza propia de los materiales evaluados, los tres van a tener un valor de ϵ_r similar, por lo que la densidad de especies donadoras, N_d , estará en el mismo intervalo de magnitud para los tres materiales. Adicionalmente, ϕ no tuvo ningún efecto sobre los valores de $N_d \times \epsilon_r$ estimados de las curvas de M-S. Entonces, ni el ion metálico M, ni el tipo de deposición electroforética (anódica para el Al y el Ga y, catódica para el In) y, tampoco el ϕ impuesto para formar la película, modifican la densidad de especies donadoras, presentes en la familia de materiales Bi_2MNbO_7 , evaluados.

A pesar de ciertas variaciones, especialmente para el $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, de la Tabla 7, también se puede decir que el ϕ impuesto para formar las películas, no modificó el potencial de banda plana de los materiales. Por otra parte, si se puede observar una pequeña variación en el valor de E_{fb} , con el ion metálico M, estimándose un valor de promedio de: -0.483 V para el $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, -0.414 V para el $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ y, -0.409 para el $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$. Estos valores distan bastante de los ya reportados por Zou *et al.* [8], estimados por aproximaciones teóricas, pero mantienen el mismo comportamiento para los tres materiales, es decir, un E_{fb} para el $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, más negativo que el de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ y a su vez que el de $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$. Cabe recordar, que los materiales aquí evaluados, no consisten de una fase cristalina única, como si lo son los preparados por SSR (*Solid State Reaction*), lo que efectivamente causa variaciones en las propiedades semiconductores de óxidos metálicos.

En general, a pesar de pequeñas variaciones en los valores obtenidos (debido quizá a errores experimentales durante las mediciones, y la formación de las películas), se podría asumir que las propiedades semiconductoras de las películas de Bi_2MNbO_7 , no están siendo modificadas durante la deposición electroforética.

Tabla 7 Variación de N_d (cm^{-3}) y, E_{fb} (V) con el φ impuesto para formar las películas de Bi_2MNbO_7 , medido a diferentes E_s .

	φ/E_s	E_{fb} (V) vs. SCE				$(N_d \times \epsilon_r) \times 10^{-22}$ (f/cm^3)			
		0	0.25	0.5	0.75	0	0.25	0.5	0.75
$\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$	2	-0.423	-0.439	-0.435	-0.425	4.874	5.461	5.249	4.649
	5	-0.498	-0.501	-0.512	-0.499	1.524	1.559	1.621	1.537
	8	-0.574	-0.592	-0.599	-0.587	1.478	1.541	1.495	1.342
	11	-0.455	-0.451	-0.443	-0.437	1.787	1.862	1.954	2.073
	14	-0.448	-0.459	-0.468	-0.465	1.835	1.962	2.004	2.014
	17	-0.458	-0.469	-0.473	-0.473	1.483	1.533	1.535	1.489
$\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$	2	-0.419	-0.432	-0.411	-0.429	1.438	1.528	1.394	1.439
	5	-0.407	-0.415	-0.424	-0.408	1.219	1.264	1.292	1.210
	8	-0.419	-0.425	-0.421	-0.430	1.002	1.075	1.060	1.071
	11	-0.405	-0.411	-0.421	-0.401	1.659	1.700	1.743	1.589
	14	-0.405	-0.411	-0.421	-0.401	1.659	1.700	1.743	1.589
	17	-0.369	-0.379	-0.386	-0.374	1.508	1.558	1.587	1.501
$\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$	2	-0.422	-0.431	-0.442	-0.421	1.932	1.976	2.008	1.877
	5	-0.403	-0.409	-0.418	-0.420	1.763	1.810	2.001	2.148
	8	-0.403	-0.409	-0.418	-0.420	1.763	1.810	2.001	2.148
	11	-0.389	-0.396	-0.409	-0.400	2.824	2.826	2.778	2.710
	14	-0.417	-0.430	-0.443	-0.425	1.187	1.234	1.254	1.151
	17	-0.393	-0.407	-0.416	-0.399	1.322	1.398	1.403	1.274

6.2.4 Caracterización voltamperométrica. Las pruebas de voltamperometría cíclica en la oscuridad se realizaron en una ventana de potencial entre 1.0 V hasta -1.5 V vs. SCE, a una velocidad de barrido de potencial, v , de 20 mV/s. Las curvas obtenidas, para tres ciclos consecutivos, en toda la ventana electroactiva mencionada, son presentadas en la Figura 55, para el caso del $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, formado a un φ de 17 V/cm. La medición se inició desde el potencial de circuito abierto, en dirección anódica, hasta 1.0 V. En el barrido de potencial, la densidad de corriente se mantiene en valores pequeños hasta llegar a un potencial de 0.75 V, donde empieza la reacción de evolución de oxígeno sobre el electrodo, A3. Cuando se alcanza un potencial de 1.0 V, el barrido se invierte, y las corrientes vuelven a disminuir, hasta que se forma un pequeño hombro catódico, C3, desde un potencial de 0.5 V; después del cual, las corrientes vuelven a tener un valor cercano a cero, y es hasta potenciales mayores a -0.5 V, que la corriente catódica empieza a incrementar, llevando a la formación de dos picos, el primero a -0.9, C2, y el segundo a -1.2 V, C3; posteriormente la corriente incrementa rápidamente, hasta que el potencial alcanza un valor de -1.5, y la dirección del barrido de potencial vuelve a ser invertida, entonces, la corriente catódica disminuye rápidamente y, dos picos anódicos, A1 y A3, son formados a potenciales de -1.1 V y -0.5 V, respectivamente. Finalmente la corriente vuelve a disminuir, pero no a valores tan pequeños como los obtenidos al inicio del barrido. En los dos ciclos consecutivos, las corrientes en el barrido anódico realizado en la zona entre OCP

y 0.75 V, se mantienen en valores mayores a los presentados en el primer barrido. Las corrientes en A2, A3 y C3 se mantienen constantes, el pico C2 desaparece, las corrientes de C1 toman valores cada vez menores y, en A1, la corriente se incrementa.

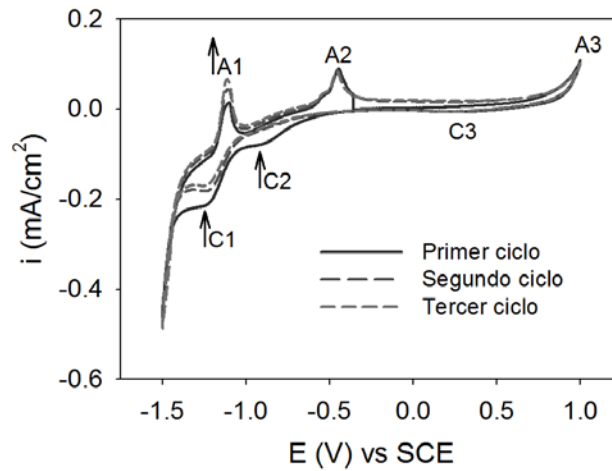


Figura 55. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de $\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$, preparadas a un ϕ de 17 V/cm.

En la Figura 56 se muestra el efecto del metal M, sobre las curvas de voltamperometría cíclica obtenidas con las películas formadas a un ϕ de 17 V/cm, mostrando que, el potencial al que se presentan los picos, tanto anódicos como catódicos, no es afectada por el ion metálico M en la red del material. Sin embargo, su forma e intensidad, si está siendo modificada, especialmente para el caso del $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$, donde los picos C1 y A1, sufren las principales modificaciones.

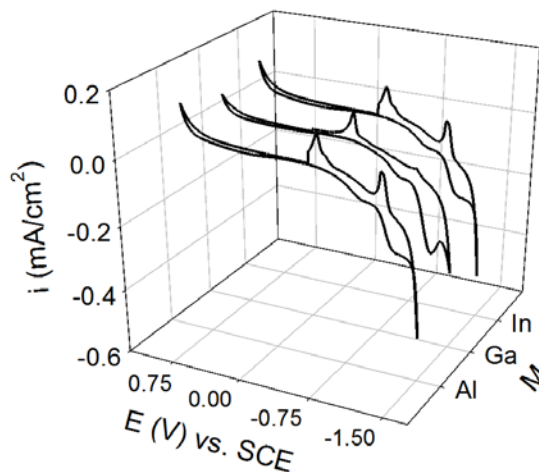


Figura 56. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para las películas de Bi_2MNbO_7 , preparadas a un ϕ de 17 V/cm.

Cómo fue observado en las mediciones de capacitancia (figuras 53 (a) y 54), a un potencial de 0.75 V, ocurre una transformación, reversible, en el óxido, que causa una histéresis en las curvas de M-S, para los tres materiales Bi_2MNbO_7 evaluados. Este

comportamiento se puede relacionar con el pico anódico A3 (oxidación del agua) y el pico catódico C3. El pico anódico A3, está asociado con la evolución de oxígeno, por lo que el O_2 (g) podría quedar en la red, o asociado de alguna manera en la superficie del material, y en el barrido inverso de potencial, éste se reduce, formando el pico catódico C3. Para estudiar la relación entre los demás picos de corriente indicados en la Figura 57 se presenta una serie de voltamperogramas cíclicos, obtenidos con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ formada a un φ de 17 V/cm, dónde el potencial de inversión catódico, E_{λ_c} , se varía en el intervalo de potenciales en que se presentan los picos C1 y C2.

Cuando el E_{λ_c} es de -1.00 V, el pico A2, se presenta, aunque con una corriente muy baja, sin embargo, cuando el E_{λ_c} es llevado hacia potenciales cada vez más negativos, este pico incrementa en corriente. El pico anódico A1, sólo aparece cuando el E_{λ_c} se lleva hasta un potencial de -1.40 V, y también incrementa cuando el E_{λ_c} toma valores más negativos. Los picos A1 y A2 se podrían asociar a la oxidación del Bi presente en la matriz del óxido, ya que este ión metálico puede presentar dos estados de oxidación (+5 y +3), y como se mencionó anteriormente, estos materiales están constituidos por una mezcla de fases cristalinas, entre las que podrían estar compuestos donde el Bi presente un estado de oxidación de +3. Un comportamiento similar ha sido reportado para películas anódicas de Bi [15].

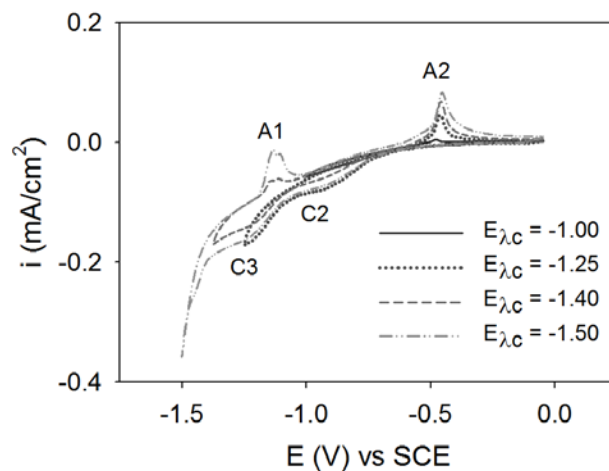


Figura 57. Curvas de voltamperometría cíclica obtenidas para la de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ preparadas a un φ de 17 V/cm, en la figura se indican los E_{λ_c} empleados.

El comportamiento voltamperométrico de las películas de Bi_2MNbO_7 , fue diferente al informado para las películas de TiO_2 depositadas también en medio orgánico (Figura 42). Aunque en ambos casos, se presentaron dos picos catódicos, a potenciales muy cercanos, el comportamiento anódico de estas películas es muy diferentes, pues como se mencionó anteriormente, en el caso de las películas de Bi_2MNbO_7 , se están presentando

procesos de oxidación y reducción asociados a la presencia de diferentes compuestos, donde el Bi se encuentra en diferentes estados de oxidación (+3 y +5).

6.2.5 Caracterización fotoelectroquímica. La caracterización fotoelectroquímica de esta nueva familia de materiales, se llevó a cabo de la misma forma (electrolito, tipo de iluminación, celda, entre otros) que para las películas de TiO_2 . Sin embargo, la respuesta a la iluminación no fue la que se espera para un potencial fotoánodo. En la Figura 58, se presentan las respuestas obtenidas con cronoamperometría (Figura 58 (a)) y, con potencial de circuito abierto (Figura 58 (b)). Aunque las pruebas de los resultados mostradas en la Figura 58 fueron hechas sobre una película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ formada a 8 V/cm, ninguna otra película mostró un comportamiento diferente.

En la prueba de cronoamperometría, realizada a un potencial de 0.5 V, Figura 58 (a), cuando se iluminó el electrodo, la respuesta de éste no mostró una tendencia definida, y lo que se presentó fue un ruido que terminó cuando la luz fue apagada. En la prueba de potencial de circuito abierto, E_{OCP} , la iluminación no causó una variación de potencial esperada para un semiconductor *tipo n*, en donde los electrones se acumulan, llevando a que el potencial tome valores más negativos; sino que por el contrario, el E_{OCP} tomó valores menos negativos cuando se iluminó el electrodo. Además, sólo presentó una variación de 20 mV, nada comparable con variaciones de hasta 400mV, encontrada para las películas de TiO_2 . Adicionalmente, la curva de decaimiento de potencial es muy lenta, lo que indica la presencia de diferentes trampas en el material, que dificultan la difusión de los transportadores de carga dentro de la película semiconductora [16]. Las respuestas encontradas, muestran que efectivamente el electrodo está siendo excitado con la iluminación, pero los procesos que están ocurriendo dentro de éste, no permiten que la respuesta sea la esperada para una fotoánodo que será utilizado en una celda fotoelectrolítica, donde se busca que se generen altas corrientes, y un fotopotencial lo más negativo posible.

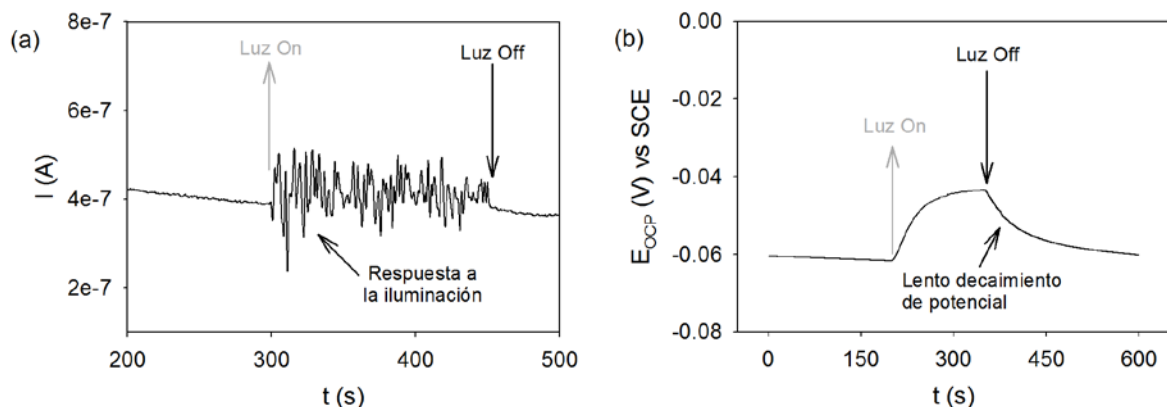


Figura 58. Respuesta fotoelectroquímica obtenida con la película de $\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$ formada a un ϕ de 8 V/cm: (a) Cronoamperometría y, (b) potencial de circuito abierto.

Se podría pensar que es un poco apresurado desvirtuar de plano la utilidad de los materiales de la familia Bi_2MNbO_7 evaluada, como un potencial fotoánodo de celdas fotoelectroquímicas. Esto por los reportes que existen, los cuales indican su potencialidad como fotocatalizador (y entre la fotocatalisis y la fotoelectrocatalisis, quizá parece no haber mucha diferencia) [7-11]. El comportamiento determinado para estos materiales, en esta investigación, se podría atribuir a la intensidad de la radiación incidente, ya que al iluminar los materiales semiconductores con una intensidad de radiación alta, se generará efectivamente una gran cantidad de pares electrón-hueco; sin embargo, hay que tener en cuenta que al aumentar la cantidad de pares electrón-hueco aumenta también la probabilidad de que estos se recombinen (la recombinación no es una propiedad intrínseca de los materiales, si bien depende en buena medida de la posición de las bandas, también depende de la energía radiante suministrada) [17]. Por consiguiente, si los electrodos son iluminados con una intensidad menor, pero capaz de generar la suficiente cantidad de pares electrón-hueco para producir la reacción en su superficie (pero no tan alta para favorecer una alta recombinación), se puede lograr mejores resultados.

Por otra parte, cuando estos materiales son empleados como fotocatalizadores, el transporte de e^- no es un problema, ya que las reacciones ocurren sobre la misma partícula. En cambio, en una prueba fotoelectroquímica, los electrones tienen que difundir a través de la membrana porosa del semiconductor (compuesta por nanopartículas sinterizadas), hasta llegar al contacto conductor, por lo que el transporte de e^- es una variable adicional que no se considera en la fotocatalisis, especialmente, cuando se habla de fotocatalisis en suspensión. Además, teniendo en cuenta que, los materiales empleados en esta investigación para la formación de las películas, están constituidos por una mezcla de fases (Tabla 5), y que también, pueden tener diferentes estados de oxidación (Sección 6.2.4), es posible que, lo que está limitando la respuesta fotoelectroquímica de las películas preparadas con la familia de materiales Bi_2MNbO_7 , sea la presencia de una gran cantidad de trampas, atribuibles a defectos como límites de grano, mezclas de óxidos y, estados superficiales.

En conclusión, las películas preparadas por EPD, como en este trabajo, a partir de los nanomateriales Bi_2MNbO_7 ($M: \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) sintetizados por la técnica de sol-gel, no serían adecuadas para su aplicación como fotoánodos en celdas fotoelectroquímicas.

6.3 Conclusiones

Fue posible la deposición electroforética en medio orgánico (2-propanol) de nanopartículas de Bi_2MNbO_7 , con la formación de depósitos uniformes en todo el sustrato ITO, sin importar si la deposición se llevó a cabo de forma anódica ($\text{Bi}_2\text{AlNbO}_7$ y $\text{Bi}_2\text{GaNbO}_7$), o catódica ($\text{Bi}_2\text{InNbO}_7$).

La caracterización electroquímica de las propiedades resistivas y semiconductoras, mostró que, durante la formación por EPD de las películas de Bi_2MNbO_7 ($M: \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) en medio orgánico, no se están generando defectos que actúen como donadores de electrones, ya que tanto N_d como E_{fb} se mantuvieron constantes. Por otra parte, también se pudo concluir que, debido a los defectos estructurales propios de la síntesis de los nanomateriales, asociados a la presencia de los diferentes óxidos, evidenciados por los resultados de DRX y de Voltamperometría Cíclica, la respuesta electroquímica encontrada, no es apropiada para un electrodo que se quiere emplear como fotoánodo; por lo que las películas obtenidas en esta investigación, fueron consideradas como no aptas para su evaluación en una celda fotoelectrolítica de producción de H_2 .

6.4 Bibliografía

- [1] A. Nemešics, S. Kovács, Z. Lábadi, K.F. Hesse, M. Czank, P. Turmezei, S. Motrya (2005) *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89:175.
- [2] Y.G. Ko, W.Y. Lee (2002) *Catal. Lett.* 83:157.
- [3] V.R. Reddy, D.W. Hwang, J.S. Lee (2003) *Catal. Lett.* 90:39.
- [4] H.G. Kim, D.W. Hwang, S.W. Bae, J.H. Jung, J.S. Lee (2003) *Catal. Lett.* 91:193.
- [5] J. Kim, D.W. Hwang, H.G. Kim, S.W. Bae, J.S. Lee, W. Li, S.H. Oh (2005) *Top. Catal.* 35:295.
- [6] A. Kudo (2006) *Int. J. Hydrogen Energy* 31:197.
- [7] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa (2000) *Sol. State Commun.* 116:259.
- [8] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa (2001) *Chem. Phys. Lett.* 333:57.
- [9] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa (2001) *J. Mol. Catal. A* 168:289.
- [10] Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa (2003) *Int. J. Hydrogen Energy* 28:663.
- [11] L.L. Garza-Tovar, L.M. Torres-Martínez, D.B. Rodríguez, R. Gómez, G. del Ángel (2006) *J. Mol. Catal. A* 247:283.
- [12] K. Gurunathan, P. Maruthamuthu (1998) *J. Solid State Electrochem.* 2:176.
- [13] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, P. Bogdanoff, A. Zaban (2003) *J. Electrochem. Soc.* 150:E293.
- [14] F. Di quarto, A. Di Paola, C. Sunseri (2005) *J. Electrochem. Soc.* 127:1016.
- [15] Z. Grubač, M. Metikoš-Huković (2004) *J. Electroanal. Chem.* 565:85.
- [16] J. Bisquert, Q. Zaban, M. Greenshtein, I. Mora-Seró (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126:13550.

CONCLUSIONES GENERALES

La caracterización electroquímica realizada a las películas anódicas de TiO_2 formadas sobre Ti metálico, en una solución acuosa electrolítica de 0.1 M NaOH, permitió plantear una estrategia para realizar una efectiva caracterización electroquímica de películas de óxidos semiconductores. Además, se comprobó que las propiedades resistivas y semiconductoras de los óxidos metálicos, son muy sensibles a las diferentes modificaciones estructurales que pueden ocurrir durante la formación de la película; lo que hace de éstas, una excelente herramienta para el estudio de las modificaciones que pueden ser inducidas en películas de óxidos metálicos, durante su formación.

Durante la deposición electroforética catódica de TiO_2 en medio acuoso, ocurren dos procesos, adicionales a la deposición de las nanopartículas de TiO_2 , que comprometen el desempeño de la película finalmente obtenida: *i)* La reacción de evolución de hidrógeno, que lleva también a un incremento local del pH, ocasionando la aglomeración de las partículas de TiO_2 y modificando considerablemente la morfología de la película depositada; y *ii)* La reducción parcial del TiO_2 , generando especies de Ti^{3+} dentro del material, especies que tienen energías dentro de la brecha entre las bandas del TiO_2 , lo que se reflejó como una disminución en el valor de la brecha entre las bandas, E_g , un incremento en la densidad de donadores, N_d , y una variación del potencial de banda plana, E_{fb} , hacia valores menos negativos, cuando el campo eléctrico ϕ con el cual se forman las películas semiconductoras, se incrementa. Adicionalmente, estos defectos actuaron como trampas ocasionando un detrimento en el desempeño fotoelectroquímico de las películas, mostrando que, aunque por medio de la deposición electroforética catódica de TiO_2 en medio acuoso, se obtienen películas de TiO_2 con buen desempeño fotoelectroquímico, sólo es conveniente emplear esta técnica con las condiciones más suaves posible para formar la película.

Aunque las películas obtenidas por deposición electroforética catódica en medio acuoso, mostraron un detrimento en su actividad fotoelectroquímica con el incremento del campo eléctrico ϕ empleado para su formación, debido a que la generación de estados superficiales dificulta su difusión hacia el sustrato conductor (ITO); sería conveniente evaluar estas películas en pruebas fotocatalíticas, especialmente en reacciones de oxidación, ya que en este proceso tanto la reducción y la oxidación se presentan de forma simultánea sobre el semiconductor, por lo que el electrón no tendrá que viajar a través de la membrana de TiO_2 , sino que bastaría que llegara a la interfase semiconductor/electrolito

para que reaccionara con alguna especie en solución. Adicionalmente, los defectos generados durante la formación de la película, pueden ser beneficiosos, ya que atraparían a los electrones evitando que estos se recombinen con los huecos fotogenerados, los cuales, debido a su alto potencial oxidante, reaccionan rápidamente con las especies en solución.

El empleo de 2-propanol como solvente, durante la deposición electroforética catódica de películas de TiO_2 , mostró ser una solución efectiva para evitar la reducción parcial del TiO_2 durante su deposición sobre ITO. Además, aunque el desempeño electroquímico no mostró evidencias de la reducción parcial del TiO_2 , éste si fue dependiente del campo eléctrico φ , en mayor medida, y del tiempo de deposición t_d empleados para su formación, debido a cambios estructurales sufridos por la película de óxido durante su formación. Por otra parte, aunque la actividad de las películas depositadas, fue menor a la de aquellas formadas en medio acuoso; con la deposición electroforética en medio orgánico, las propiedades semiconductoras de la película permanecen prácticamente intactas, lo que hace que sea más apropiado para la preparación y caracterización de películas de nuevos materiales semiconductores.

Se prepararon películas de la nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), mediante la técnica de deposición electroforética en medio orgánico, y al igual que en el caso del TiO_2 , las propiedades semiconductoras, no variaron con el campo eléctrico φ impuesto para la formación de las películas, sin importar el tipo de deposición electroforética EPD empleado, anódica o catódica. Sin embargo, el deficiente comportamiento fotoelectroquímico presentado por las películas formadas, hace que éstas sean consideradas como no aptas para su evaluación en una celda fotoelectrolítica de producción de H_2 .

El comportamiento fotoelectroquímico presentado por las películas formadas con la nueva familia de materiales Bi_2MNbO_7 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$), se atribuyó a la presencia de defectos estructurales propios de la síntesis de los nanomateriales que dificultan la difusión de los e^- fotogenerados hacia el ITO, defectos que pueden ser causados por la presencia de diferentes óxidos y fases cristalinas en los materiales. Sin embargo, estos semiconductores en suspensión tienen una alta actividad fotocatalítica previamente demostrada, por lo que sería recomendable la evaluación de las películas formadas por EPD como las de esta investigación, como fotocatalizadores soportados. Por otra parte, debido a que se atribuye el comportamiento encontrado, a dificultades para la difusión de los e^- fotogenerados, sería conveniente explorar la aplicabilidad de otras técnicas para la formación de fotoánodos, como por ejemplo el *dip-coating*, técnica con la que es posible obtener películas más delgadas.

ANEXO I

Potencial ζ y tamaño de aglomerados

Material	Potencial ζ (mV)	
	Medio Acuoso*	Medio Orgánico**
Bi ₂ AlNbO ₇	-17.11	-10.03
Bi ₂ GaNbO ₇	-6.83	-5.00
Bi ₂ InNbO ₇	7.73	4.39
TiO ₂ P-25	11.86	7.32
Tamaño de aglomerados (nm)		
Bi ₂ AlNbO ₇	1063.0	1889.3
Bi ₂ GaNbO ₇	1430.1	1622.4
Bi ₂ InNbO ₇	770.6	1967.5
TiO ₂ P-25	447.0	925.3

* Solución 5% V/V de 2-propanol en agua Milli-Q.

** 2-propanol.

ANEXO II

Micrografías ópticas tomadas a las películas de TiO_2 formadas a diferentes condiciones en medio orgánico.



ITO (20X)



1.0 V/cm (20X)



1.0 V/cm (50X)



2.0 V/cm (20X)



2.0 V/cm (50X)



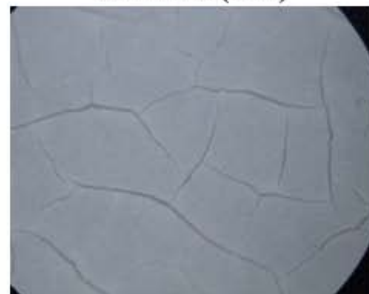
3.0 V/cm (20X)



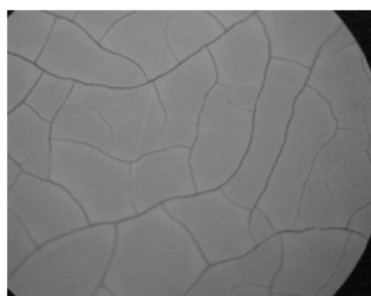
3.0 V/cm (50X)



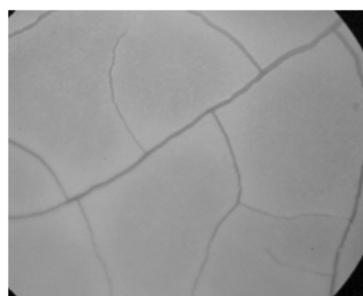
4.0 V/cm (20X)



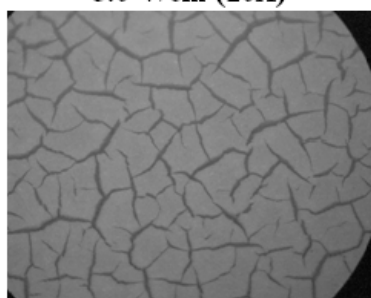
4.0 V/cm (50X)



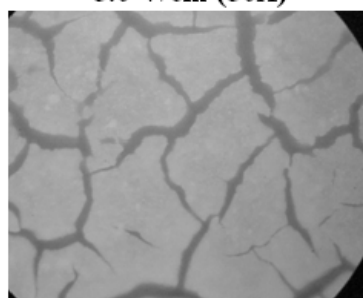
5.0 V/cm (20X)



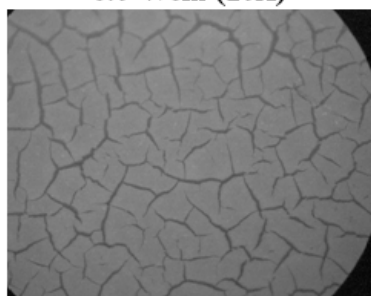
5.0 V/cm (50X)



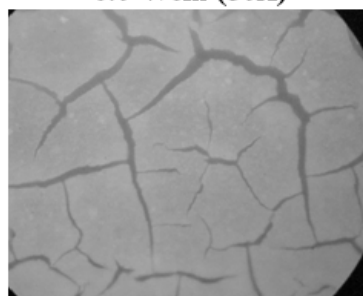
6.0 V/cm (20X)



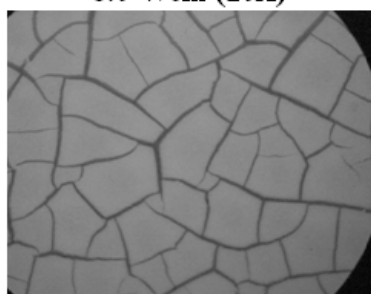
6.0 V/cm (50X)



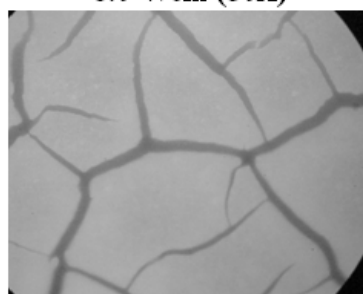
8.0 V/cm (20X)



8.0 V/cm (50X)



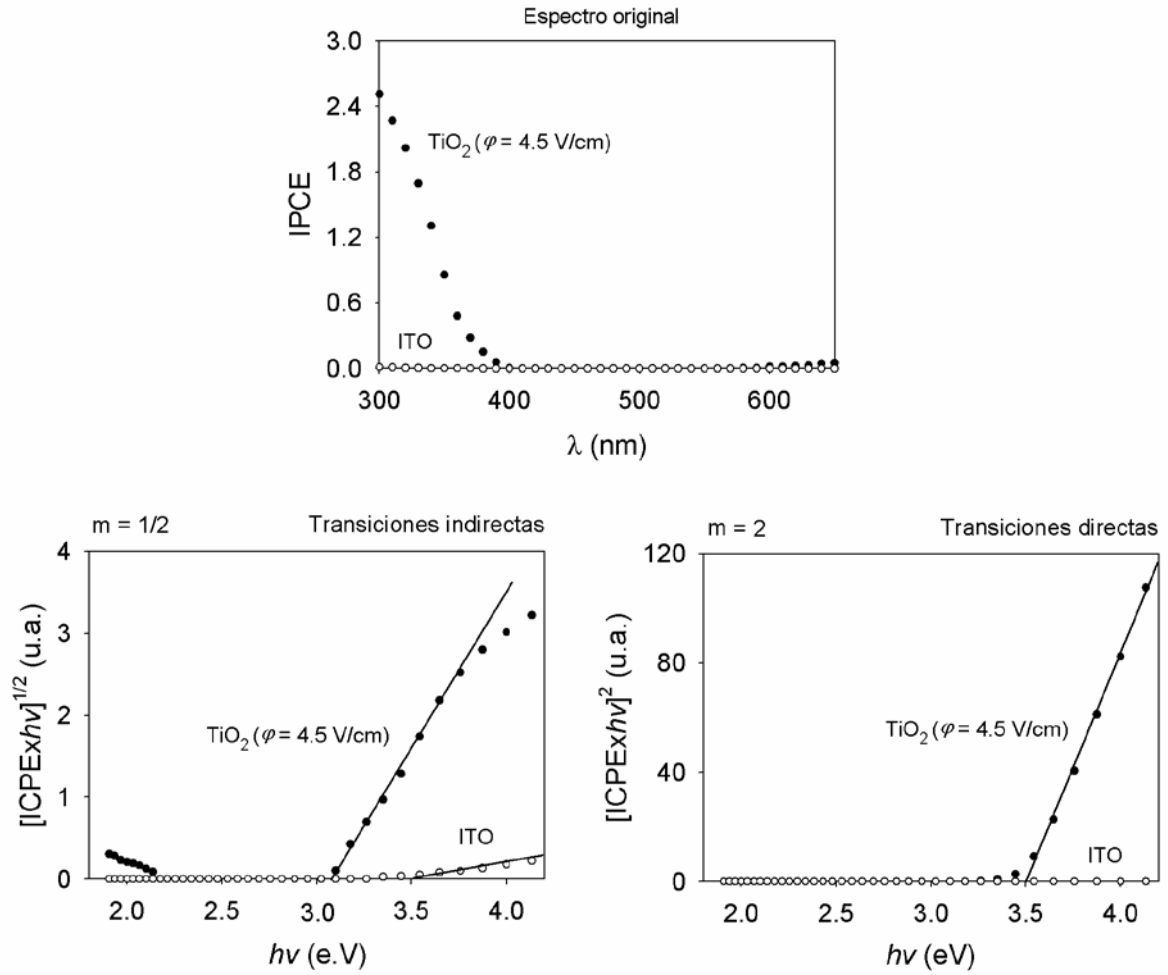
10.0 V/cm (20X)



10.0 V/cm (50X)

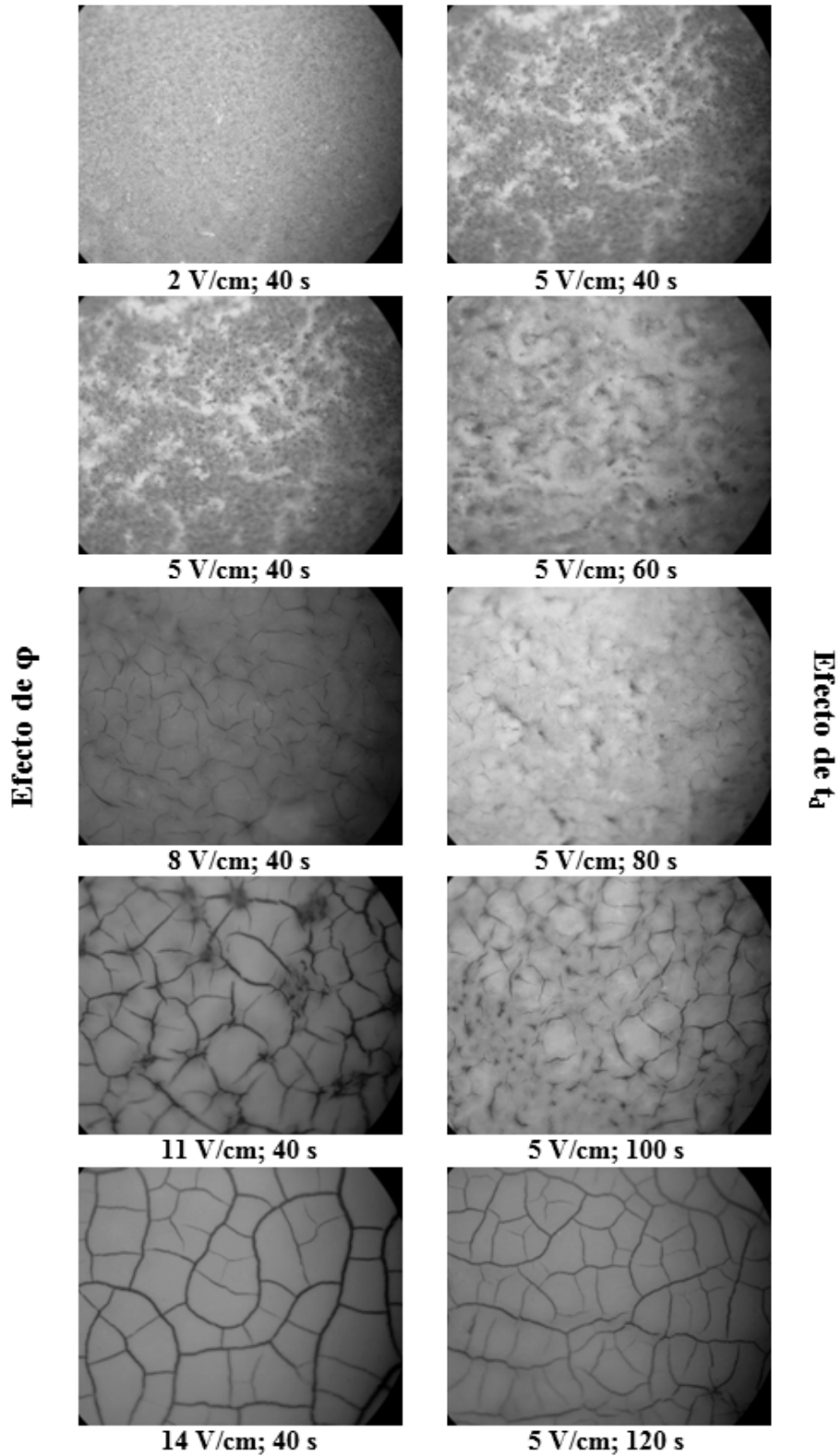
ANEXO III

Espectroscopia de fotocorrientes



ANEXO IV

Micrografías ópticas tomadas a las películas de TiO_2 formadas a diferentes condiciones, en medio orgánico.



ANEXO V

Valores de N_d y E_{fb} obtenidos a diferentes E_s , para las películas de TiO_2 formadas en medio orgánico

ϕ (V/cm)	E_s (V) vs SCE							
	0		0.25		0.5		0.75	
	E_{fb} (V) vs SCE	$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)	E_{fb} (V) vs SCE	$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)	E_{fb} (V) vs SCE	$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)	E_{fb} (V) vs SCE	$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)
2	-0.476	7.810	-0.480	7.650	-0.478	7.275	-0.476	6.597
5	-0.510	5.203	-0.514	5.029	-0.496	4.530	-0.497	4.239
8	-0.469	6.981	-0.470	6.661	-0.452	6.039	-0.444	5.624
11	-0.469	7.072	-0.464	6.662	-0.457	6.241	-0.455	5.897
14	-0.455	8.145	-0.444	7.514	-0.442	7.071	-0.437	6.603
t_d (s)	E_{fb} (V) vs SCE		$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)		E_{fb} (V) vs SCE		$N_d \times 10^{-20}$ (cm $^{-3}$)	
40	-0.510	5.203	-0.514	5.029	-0.496	4.530	-0.497	4.239
60	-0.480	5.973	-0.484	5.836	-0.480	5.592	-0.473	5.435
80	-0.484	7.756	-0.456	6.808	-0.453	6.375	-0.452	5.983
100	-0.492	5.990	-0.484	5.698	-0.483	5.544	-0.474	5.227
120	-0.485	6.735	-0.470	6.140	-0.456	5.645	-0.455	5.359