

FABRICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOANILLOS DE Se ALREDEDOR DE
NANOPARTÍCULAS DE CuO

EDGAR FABIAN PINZÓN NIETO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2017

FABRICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOANILLOS DE Se ALREDEDOR DE
NANOPARTÍCULAS DE CuO

EDGAR FABIAN PINZÓN NIETO

Trabajo de grado para optar al título de Físico

Directores

DAVID ALEJANDRO MIRANDA MERCADO
Profesor-Investigador Titular CMN-UIS

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES
Profesor-Investigador Asociado CMN-UIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA

2017

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN) de la Universidad Industrial de Santander, a los laboratorios de Espectroscopia y Microscopia del Parque Tecnológico Guatiguará por su colaboración para el desarrollo de este proyecto de investigación. Al Grupo de Investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS).

A mi profesor y amigo, Ángel M. Meléndez Reyes, quien me brindó todo su apoyo, orientación y motivación en cada etapa del trabajo. Al profesor David A. Miranda Mercado por su asesoría.

Al profesor Carlos Chacón del laboratorio de microscopia, por su colaboración y asesoría en la caracterización por FESEM.

A mis compañeros del grupo de investigación CIMBIOS, quienes me brindaron su apoyo y compañía en este proceso.

CONTENIDO

| | Pág. |
|---|------|
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.ANTECEDENTES..... | 177 |
| 2.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 20 |
| 2.1. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS | 20 |
| 2.2. PREPARACIÓN Y LIMPIEZA DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS | 20 |
| 2.3. ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS..... | 21 |
| 2.3.1. Deposición de Cu, Se y su estudio morfológico..... | 21 |
| 2.3.2. Propiedades semiconductoras..... | 22 |
| 2.4. ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA..... | 22 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 24 |
| 3.1. OBTENCIÓN DE UNA HETEROESTRUCTURA CuO/Se | 24 |
| 3.1.1. Electrocrystalización de cobre sobre oro | 24 |
| 3.1.2. Nanopartículas núcleo-coraza de Cu-óxido de cobre | 30 |
| 3.1.3. Comportamiento electroquímico de selenio sobre oro..... | 34 |
| 3.1.4. Comportamiento electroquímico de Se sobre Au y nanopartículas de Cu/CuO | 35 |
| 3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA CuO/Se | 37 |
| 3.2.1. Composición química..... | 37 |
| 3.2.1. Propiedades fotocatalíticas..... | 38 |

| | |
|--|----|
| 3.2.2. Propiedades fotoelectroquímicas..... | 39 |
| 3.2.3. Estructura electrónica de la heterounión..... | 40 |
| 4. CONCLUSIONES | 42 |
| 5.RECOMENDACIONES..... | 44 |
| REFERENCIAS | 45 |
| BIBLIOGRAFIA..... | 52 |
| ANEXOS..... | 55 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Soluciones acuosas de CuSO_4 preparadas para el estudio electroquímico del Cu^{2+} | 20 |
|--|----|

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1. Esquema de la metodología experimental desarrollada.23
- Fig. 2. Esquema de la hesteroestructura nanométrica preparada electroquímicamente.....24
- Fig. 3. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de Au en 0,5 M H_2SO_4 iniciando el barrido en dirección a) positiva (curva azul) y b) negativa (curva verde).25
- Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de oro a diferentes potenciales de inversión en las soluciones acuosas: (a) 10^{-3} M CuSO_4 a pH 3,0, (b) 10^{-1} M CuSO_4 a pH 3,0 y (c) 10^{-1} M CuSO_4 en 0,25 M H_2SO_4 . La línea horizontal corresponde al comportamiento del electrolito soporte.26
- Fig. 5. Transitorios de corriente obtenidos a distintos potenciales en mV vs Ag/AgCl (indicados en la figura) para la electrocristalización de cobre sobre oro.....28
- Fig. 6. Imágenes de FESEM de cobre electrodepositado (zona oscura) sobre una superficie de oro (zona brillante) crecido a (a-c) 1,0 s, (d-f) 1,4 s, (g-i) 1,6 s y (j-l) 2,0 s, obtenidas a distintos aumentos: (a,d,g,j) 10000x, (b,e,h,k) 50000x, (c,f,i,l) 100000x. Potencial de deposición: -0,100 V vs Ag/AgCl; solución electrolítica: 0,1 M CuSO_4 en 0,25 M H_2SO_429
- Fig. 7. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en 6,0 M KOH sobre (a) Au, (b) nanopartículas de cobre prístinas y oxidadas durante (c) 1 h y (d) 3 h en un flujo de aire caliente a 90°C.....30
- Fig. 8. Cronopotenciograma obtenido en 6,0 M KOH para las nanopartículas de Cu prístinas depositadas sobre un electrodo de Au. En la parte superior de la figura se

| | |
|--|----|
| presenta la segunda derivada de la curva cronopotenciométrica con respecto al tiempo..... | 31 |
| Fig. 9. Medidas de potencial de circuito abierto obtenidas al irradiar con luz visible roja 1.eV)y azul (2.65 eV) para las nanopartículas de (a) Cu prístinas y (b) oxidadas por 3 h..... | 33 |
| Fig. 10. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de Au a diferentes potenciales de inversión en 0,5 mM SeO_2 y 0,2 M Na_2SO_4 a pH 3,0. | 34 |
| Fig. 11. Voltamperograma cíclico ($0,02 \text{ Vs}^{-1}$) obtenido en 0,5 mM SeO_2 y 0,2 M Na_2SO_4 a pH 3,0 sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de Cu/CuO..... | 35 |
| Fig. 12. Imágenes FESEM de la heteroestructura de CuO/Se electrodepositada sobre Au, obtenida tras la reducción de HSeO_3^- a un potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl durante 0,50 s sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de CuO. | 37 |
| Fig. 13. Voltamperograma ($v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$) obtenido en 0,2 M Na_2SO_4 a pH 3,0 sobre la heteroestructura CuO/Se. | 38 |
| Fig. 14. Medidas de potencial de circuito abierto obtenidas al irradiar con luz azul (2,64 eV) para (a) Se y (b) CuO/Se electrodepositados sobre Au. | 39 |
| Fig. 15. Fotovoltamperogramas ($v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos para a) Se, b) CuO y c) CuO/Se depositados sobre una superficie de Au en 0,5 M Na_2SO_4 . Irradiación: luz azul (2,64 eV)..... | 40 |
| Fig. 16. Diagrama de energía de la estructura electrónica para (a) CuO y Se volumétrico, y (b) la heteroestructura CuO/Se sintetizada..... | 41 |

| | |
|---|----|
| Fig. 17. Variación de la corriente con el tiempo dada por la ecuación de Cottrell para los potenciales indicados en mV vs Ag/AgCl. | 55 |
| Fig. 18. Esquema del proceso de nucleación metálica sobre un sustrato conductor a partir de una solución electrolítica..... | 56 |
| Fig. 19. Cronopotenciogramas obtenidos en 6.0 M KOH para las nanopartículas de Cu oxidadas durante (a) 1 h y (b) 3h. | 57 |
| Fig. 20. Diagrama de Pourbaix del sistema Se-H ₂ O para una concentración 0.5 mM SeO ₂ | 58 |
| Fig. 21. Imágenes FESEM de la electrodeposición de Se a un potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl durante (a) 1,00 s y (b) 5,00 s sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de óxido de cobre. | 59 |
| Fig. 22. Espectros de reflectancia difusa obtenidos por espectroscopia UV-vis para (a) Se, (b) CuO y (c) CuO/Se..... | 60 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|--|------|
| ANEXO A. Ecuación de Cottrell..... | 55 |
| ANEXO B. Proceso de nucleación metálica. | 56 |
| ANEXO C. Cronopotenciogramas..... | 57 |
| ANEXO D. Diagrama de Pourbaix. | 58 |
| ANEXO E. Imágenes FESEM depósitos de selenio. | 59 |
| ANEXO F. Espectros de reflectancia difusa..... | 60 |

RESUMEN

TÍTULO: FABRICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOANILLOS DE Se ALREDEDOR DE NANOPARTÍCULAS DE CuO*

AUTORES: Pinzón Nieto, Edgar Fabian**

PALABRAS CLAVES: Heteroestructura, electrodeposición, fotocorriente, estructura de bandas, unión p-n, ciencia de materiales

DESCRIPCIÓN: En este trabajo de investigación se diseñó y fabricó por primera vez una heteroestructura formada por nanoanillos de Se alrededor de CuO, mediante una combinación de técnicas electroquímicas y químicas formando una unión p-n entre ambos semiconductores. La fabricación de la heteroestructura se llevó a cabo en una serie de etapas que consistió en: 1) electrodepositar núcleos aislados de cobre metálico sobre Au, 2) oxidar superficialmente estos depósitos con aire caliente para obtener una coraza de óxido de cobre sobre los núcleos metálicos, y 3) electrodepositar selenio selectivamente alrededor de los núcleos de cobre oxidados. La caracterización de la morfología, la composición química, las propiedades electrónicas, fotocatalíticas y fotoelectroquímicas de la heteroestructura fabricada fueron determinadas por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, voltamperometría, mediciones de potencial de circuito abierto con iluminación y fotovoltamperometría. De esta forma, depósitos de Se en forma de anillos alrededor de las nanopartículas de CuO fueron obtenidos, generando una unión p-n CuO/Se. La heteroestructura fabricada presentó una mayor fotoactividad y capacidad de generar fotocorriente que nanopartículas de CuO y una superficie de Se depositadas individualmente, como resultado del alineamiento de las bandas de energía de los materiales al formar la unión semiconductor. Estas propiedades convierten a la heteroestructura CuO/Se como un material para potenciales aplicaciones optoelectrónicas.

*Trabajo de grado (proyecto de investigación)

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Directores: Prof., Dr. David Alejandro Miranda Mercado y Prof. Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL FABRICATION OF Se NANORINGS AROUND CuO NANOPARTICLES *

AUTHORS: Pinzón Nieto, Edgar Fabian **

KEYWORDS: Heterostructure, electrodeposition, photocurrent, junction p-n, materials science

DESCRIPTION: In this research work, a heterostructure CuO/Se was fabricated by a combination of electrochemical and chemical techniques forming a p-n junction between CuO and Se. The fabrication of the heterostructure was carried out in a series of stages that consisted of: 1) electrodeposition of isolated nucleus of metallic copper on Au, 2) superficial oxidizing of these deposits with hot air to obtain a shell of copper oxide on the metal nucleus, and 3) electrodeposition of selenium around the oxidized copper nucleus. The characterization of the morphology, chemical composition, electronic, photocatalytic and photoelectrochemical properties of the fabricated heterostructure were determined by scanning electron microscopy of field emission, voltammetry, measurements of open circuit potential with illumination and photovoltammetry. Deposits of Se in the form of rings around the CuO nanoparticles were obtained, generating a p-n junction CuO/Se. The fabricated heterostructure showed a greater photoactivity and ability to generate more photocurrent than CuO nanoparticles and Se surface individually deposited, as a result of the alignment of the energy bands of the materials when forming the semiconductor junction. These properties convert the heterostructure CuO/Se as a material for potential optoelectronic applications.

*Degree project (research project)

** Facultad de Ciencias. Escuela de Física.

Advisers: Ph.D. David A. Miranda Mercado y Prof. Dr. Ángel M. Meléndez Reyes.

INTRODUCCIÓN

La necesidad creciente de nuevos materiales para el desarrollo de aplicaciones tecnológicas en los diferentes sectores productivos de la sociedad, demanda el diseño y la síntesis de materiales con propiedades particulares. En esta dirección, las heteroestructuras semiconductoras son consideradas materiales de alto potencial para el desarrollo de tecnologías innovadoras, ya que por sus propiedades electrónicas pueden ser usadas en la fabricación de diodos emisores de luz, detectores de luz, láseres, sensores de gases y celdas solares [1]. El crecimiento epitaxial, la evaporación al vacío, la deposición en fase líquida y la electrodeposición son las técnicas más empleadas para depositar metales o materiales semiconductores sobre un sustrato o sobre capas previamente depositadas de otro material [2]. La electrodeposición es un método de gran interés, ya que permite preparar heteroestructuras sobre un sustrato conductor a temperatura ambiente a través del suministro de una corriente o un potencial, el cual puede ser ajustado para controlar el espesor, la morfología y la composición del material depositado [3]. De esta manera, la síntesis electroquímica de heteroestructuras semiconductoras y el estudio de sus propiedades electrónicas ha estimulado el desarrollo de una diversidad de técnicas electroquímicas y fotoelectroquímicas [4].

En los últimos años, en el grupo de investigación en Ciencia de Materiales Biológicos y Semiconductores (CIMBIOS) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), que es parte del Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), se han comenzado con una nueva línea de investigación relacionada con la fabricación y caracterización de materiales semiconductores por vía electroquímica para diversas aplicaciones. Hasta donde se sabe, este es el primer trabajo desarrollado en la UIS y tal vez en Colombia en el que se obtiene experimentalmente una heterounión a escala nanométrica por vía electroquímica, cuyo diseño y fabricación fue realizado *ad hoc* motivado por

discusiones con los profesores del grupo CIMBIOS Ilya D. Mikhailov y William Gutiérrez sobre unos cálculos numéricos realizados por ellos (Physica B: Condensed Matter 455 (2014) 14).

1. ANTECEDENTES

Las técnicas electroquímicas ofrecen la posibilidad de sintetizar y caracterizar materiales, obteniendo información sobre la composición química, los estados de oxidación, los niveles de energía de semiconductores, el tipo de semiconductividad y la densidad de portadores de carga [5]. Asimismo, estas técnicas permiten estudiar los procesos de reducción y oxidación de especies químicas a distintos potenciales relacionados directamente con la energía libre de Gibbs [6]. La deposición electroquímica de metales o semiconductores sobre superficies policristalinas requiere que estas se encuentren libres de impurezas que puedan afectar las propiedades del material depositado. Por esto, además de los tratamientos mecánicos (pulido) y químicos (limpieza con reactivos oxidantes) es necesaria una limpieza electroquímica, que generalmente se realiza por ciclos consecutivos de oxidación – reducción, garantizando que el estado superficial del material de electrodo sea siempre el mismo al iniciar el proceso de electrodeposición [7].

La electroquímica puede ser usada para determinar la composición química y el estado de oxidación de materiales semiconductores, por ejemplo, mediante el uso de voltamperometría y cronopotenciometría [8]. Sin embargo, primero es necesario establecer las condiciones experimentales para realizar las mediciones, por ejemplo, la concentración del electrolito, la acidez de la solución, la velocidad de la perturbación, el tiempo de duración de la medida, entre otras [9]. La excitación de los portadores de carga por efecto de la luz puede ser utilizada para determinar el tipo de semiconductividad de un material a través de medidas de potencial de circuito abierto (OCP) con iluminación [10]. El requisito para realizar este tipo de medidas es establecer tres parámetros importantes: la intensidad de la luz, la energía de la iluminación y el tipo de solución electrolítica a emplear [11].

La preparación electroquímica de heteroestructuras semiconductoras generalmente consiste en la electrodeposición de películas delgadas de diferentes materiales de manera consecutiva sobre un sustrato conductor [12]. No obstante, debido a la versatilidad de las técnicas electroquímicas para depositar materiales de diversas morfologías, en este trabajo se usa una combinación de estas técnicas para depositar una heteroestructura CuO/Se de tamaño nanométrico. Con este fin es posible electrodepositar núcleos aislados de cobre metálico de tamaño nanométrico sobre una superficie de Au policristalino, a partir de una solución electrolítica de Cu^{2+} [13]. Estos núcleos metálicos se oxidan espontáneamente al entrar en contacto con el oxígeno del ambiente, lo cual genera una capa superficial de CuO [14]. También se ha informado que es posible electrodepositar una monocapa de Se sobre Au mediante un depósito a subpotencial, o una capa de selenio cuyo tamaño puede ser ajustado dependiendo del tiempo de deposición [15]. Además, la morfología de los materiales depositados puede ser observada por microscopia electrónica de barrido, donde los elementos de mayor número atómico pueden distinguirse por una tonalidad brillante usando electrones retrodispersados [16].

Las heteroestructuras semiconductoras pueden ser clasificadas en forma general en hetero y homouniones. Una heterounión es definida como una unión de un semiconductor tipo n con un semiconductor tipo p, cuyas brechas de energía son diferentes. Existen diferentes técnicas espectroscópicas que permiten determinar las propiedades electrónicas de un material semiconductor como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y la espectroscopia UV-vis, sin embargo, mediante la aplicación de técnicas fotoquímicas y fotoelectroquímicas es posible determinar el valor de la brecha de energía y los bordes de las bandas de valencia y conducción de un semiconductor, teniendo en cuenta una adecuada selección de la solución electrolítica y la energía de irradiación a emplear [17].

En el desarrollo de dispositivos tecnológicos a partir de heteroestructuras semiconductoras, la brecha de energía de los semiconductores que la constituyen

es de gran importancia en la obtención de características deseadas en estos dispositivos. Por tanto, se ha desarrollado en los últimos años la ingeniería de brecha prohibida, la cual es una técnica que consiste en alterar la brecha de energía de un material semiconductor controlando su composición química y dimensión espacial para una aplicación en particular [18].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada con una resistividad de 18,2 MΩ cm y reactivos de grado analítico. El ajuste del pH en las soluciones se realizó por medio de la adición de H₂SO₄ diluido. Se prepararon ocho soluciones de Cu²⁺ que se indican en la Tabla 1. Además, se prepararon soluciones a) 0,5 mM SeO₂ en 0,2 M Na₂SO₄ a pH 3,0 y b) 0,5 M Na₂SO₄ a pH 6,7.

Tabla 1. Soluciones acuosas de CuSO₄ preparadas para el estudio electroquímico del Cu²⁺.

| CuSO ₄ (M) | pH | | | H ₂ SO ₄ (M) | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|------------------------------------|-----|-----|
| | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 0,25 | 0,5 | 1,0 |
| 10 ⁻¹ | x | x | x | x | x | x |
| 10 ⁻² | | | x | | | |
| 10 ⁻³ | | | x | | | |

2.2. PREPARACIÓN Y LIMPIEZA DE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS

Se usaron 4 electrodos de disco de Au de 5,0 mm de diámetro, los cuales fueron pulidos con una suspensión de alúmina de 0,3 μm durante 100 s a 400 rpm para lograr un acabado de espejo. Para remover las partículas residuales de alúmina incrustadas en la superficie de los electrodos, estos fueron sumergidos en un baño ultrasónico (37 kHz) con agua desionizada durante 5 min. Seguidamente, la superficie de los electrodos fue sumergida en una solución 1:3 v/v H₂O₂/H₂SO₄ durante 15 s para oxidar los compuestos orgánicos. Finalmente, se realizó una

limpieza electroquímica en 0,5 M H₂SO₄ por voltamperometría cíclica, realizando ciclos sucesivos de oxidación-reducción en el intervalo de -0,1 V a 1,6 V vs Ag/AgCl (3,0 M KCl) con una velocidad de perturbación de 100 mVs⁻¹, hasta que el electrodo alcanzara un comportamiento reproducible y característico.

2.3. ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS

Los experimentos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente en una celda convencional de tres electrodos de 50 mL, usando como electrodos de trabajo un electrodo de disco de oro policristalino de alta pureza sin modificación y modificado con nanopartículas de CuO (ver más abajo). El electrodo auxiliar fue una barra de grafito de alta pureza (99.9995%) y un electrodo de Ag/AgCl (3,0 M KCl) fue usado como electrodo de referencia. A menos que se mencione lo contrario, los potenciales en este documento son reportados respecto a este electrodo. Antes de realizar cada experimento se realizó un proceso de limpieza a los electrodos de oro. El oxígeno disuelto en las soluciones se removió burbujeando nitrógeno de alta pureza (grado 5,0) por 30 min antes de iniciar el primer experimento, una atmósfera de nitrógeno fue mantenida entre cada experimento. Los experimentos se realizaron en potenciostatos/galvanostatos Autolab PGSTAT 204 y 302N, con el software Nova 1,11. A menos que se mencione lo contrario, los estudios voltamperométricos se realizaron en dirección negativa, iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de circuito abierto (OCP) y los valores de densidad de corriente fueron calculados a partir de área geométrica de los electrodos (diámetro: 5 mm). La caracterización de los óxidos de cobre se realizó en una solución 6,0 M KOH. La iluminación en los experimentos fotoquímicos y fotoelectroquímicos fue suministrada desde la parte inferior de la celda con LEDs monocromáticos de 1,9 eV y 2,64 eV, con una intensidad de 402 lm.

2.3.1. Deposición de Cu, Se y su estudio morfológico. Las nanopartículas de cobre fueron depositadas sobre un electrodo de Au, manteniendo un pulso de potencial de -0,100 V vs Ag/AgCl a diferentes tiempos, los cuales fueron obtenidos

a partir de una solución 10⁻¹ M CuSO₄ y 0,25 M H₂SO₄. Los depósitos de cobre fueron modificados con aire caliente a 90 °C durante 30, 60 y 180 min con una estación de soldadura de reanudación de aire caliente. La distancia de la salida de la boquilla de aire caliente a la superficie del electrodo se mantuvo a una distancia de 3 mm. A partir de un estudio por voltamperometría, los depósitos de selenio sobre la superficie modificada de Au con las nanopartículas de cobre oxidadas fueron obtenidas aplicando un pulso de potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl, a partir de una solución 0,5 mM SeO₂ en 0,2 M Na₂SO₄ a pH 3,0. También se obtuvo un depósito de Se sobre la superficie de Au aplicando un pulso de potencial de -0,012 V vs Ag/AgCl durante 3 min con agitación a partir de una solución de características similares a la antes mencionada. La morfología de los depósitos fue caracterizada por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, FEI Quanta FEG 650) con electrones retrodispersados. Se utilizó un voltaje de aceleración de 10 kV utilizando el modo de alto vacío en la cámara.

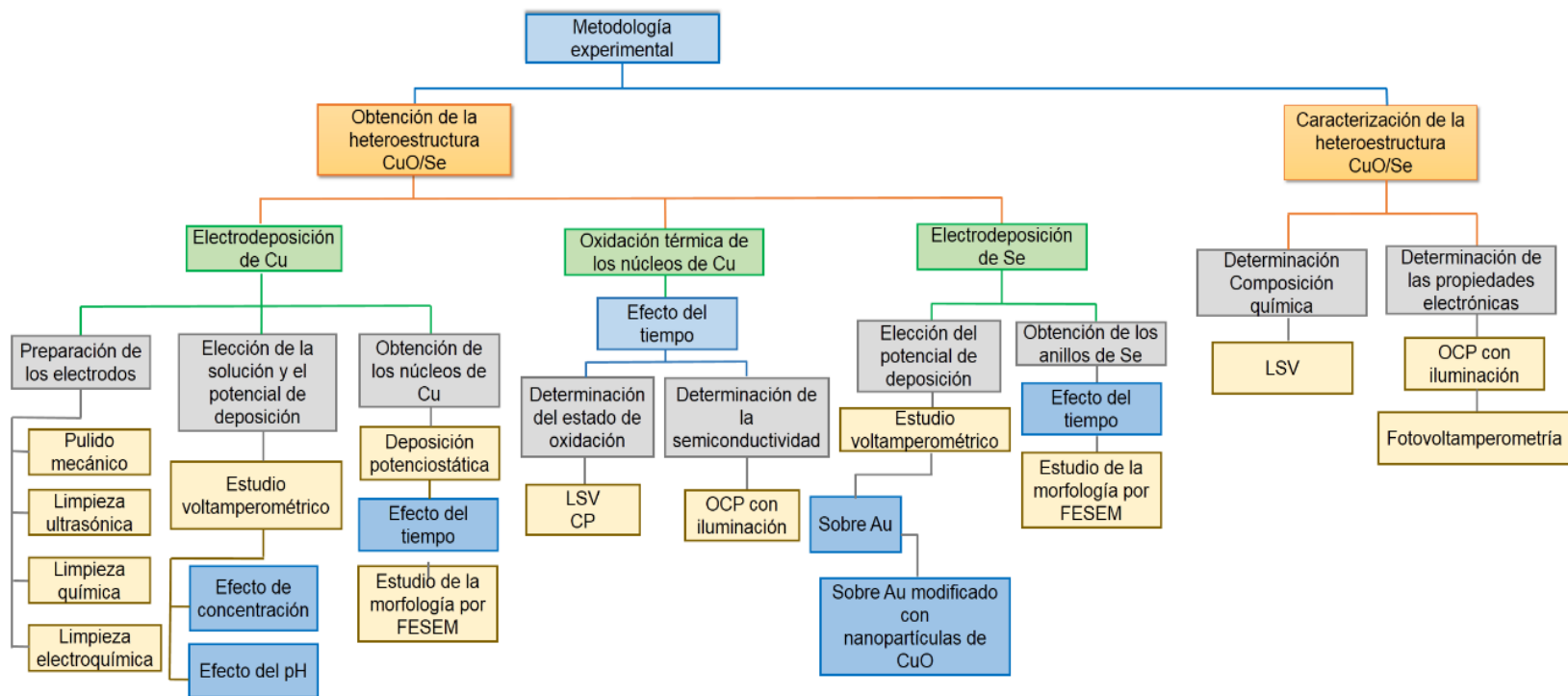
2.3.2. Propiedades semiconductoras. El tipo de semiconductividad y el borde de la banda conducción del Se fueron determinados por mediciones de OCP bajo iluminación en una solución 0,5 M Na₂SO₄. Las propiedades fotoelectroquímicas del CuO, Se y la heteroestructura CuO/Se fueron determinadas por fotovoltamperometría en una solución 0,5 M Na₂SO₄. La iluminación fue suministrada con un LED 2,64 eV a una intensidad de 402 lm.

2.4. ESTUDIOS DE ESPECIACIÓN QUÍMICA

Los diagramas de especiación se realizaron con el software Hydra-Medusa, que utiliza el algoritmo SOLGASWATER reportado por Ericson en 1979, el cual se basa en la minimización de la energía libre de cada reacción considerada [19].

En la Fig. 1 se presenta el esquema de la metodología seguida para el desarrollo del proyecto.

Fig. 1. Esquema de la metodología experimental desarrollada.

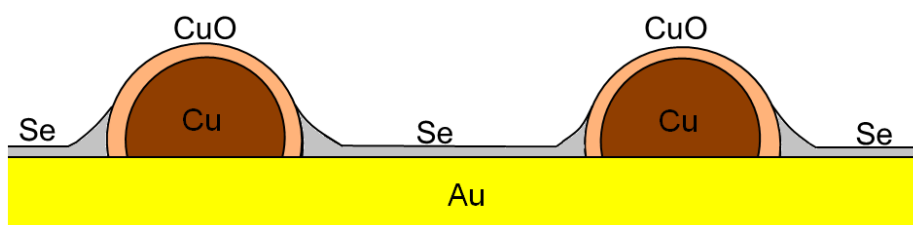


3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. OBTENCIÓN DE UNA HETEROESTRUCTURA CuO/Se

La heteroestructura óxido de cobre/selenio (CuO/Se) sobre un sustrato de Au fue obtenida en varias etapas, las cuales consistieron en a) electrodepositar núcleos metálicos de cobre de tamaño nanométrico, b) oxidar superficialmente estos depósitos metálicos para obtener una coraza de óxido de cobre sobre los núcleos metálicos, y c) electrodepositar selenio selectivamente entre la superficie de los núcleos de cobre oxidados. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en cada una de estas etapas para obtener la heteroestructura antes mencionada, la cual se muestra en la Fig 2.

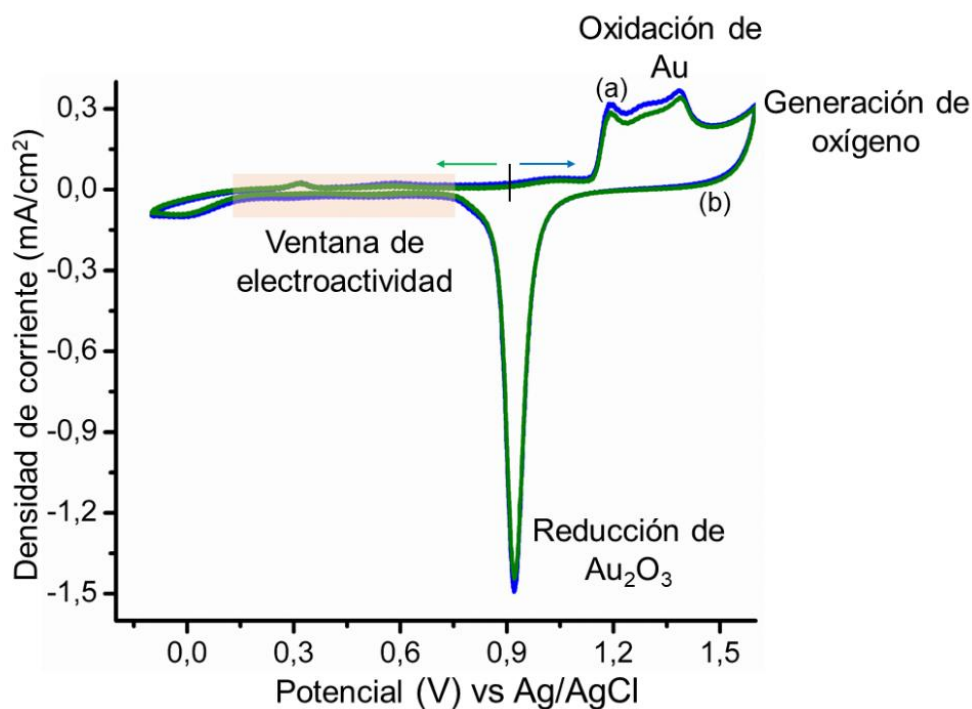
Fig. 2. Esquema de la heteroestructura nanométrica preparada electroquímicamente.



3.1.1. Electrocrystalización de cobre sobre oro. Con el fin de determinar las condiciones para obtener núcleos metálicos de cobre sobre Au, a partir de una solución acuosa de Cu^{2+} en medio ácido, en primer lugar, se determinó la ventana de electroactividad de un electrodo de Au en ácido sulfúrico. En la Fig. 3 se muestra el comportamiento electroquímico representativo del Au en medio ácido [20], en el cual se identifica el intervalo de potencial en donde se registra únicamente una corriente capacitiva, que corresponde al intervalo de potencial en el cual se realizó

el estudio voltamperométrico del Cu^{2+} en función de su concentración y la acidez de la solución electrolítica.

Fig. 3. Voltamperogramas cíclicos ($\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de Au en $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ iniciando el barrido en dirección a) positiva (curva azul) y b) negativa (curva verde).

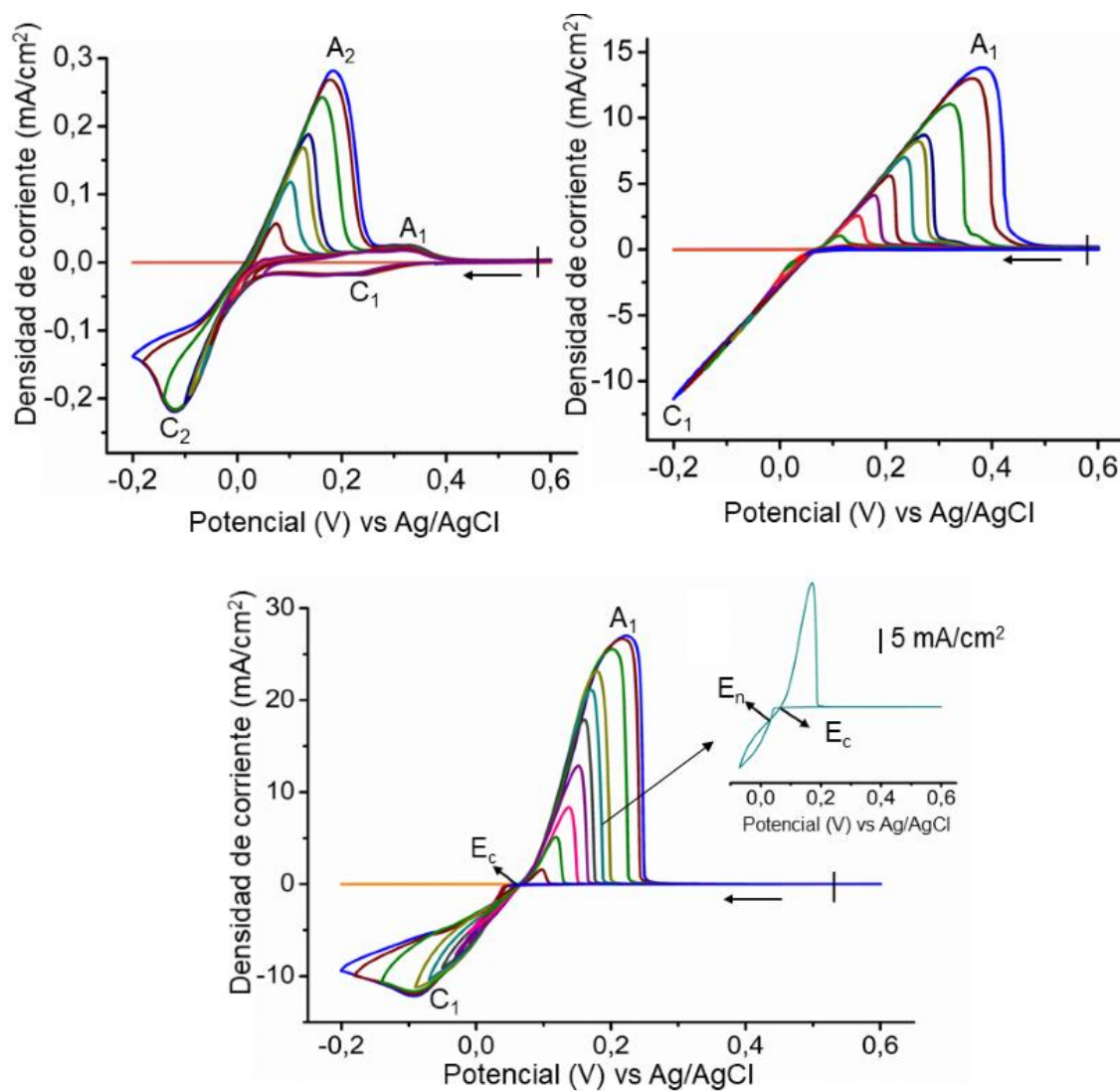


En la Fig. 4 se presentan los voltamperogramas cíclicos representativos de tres de las ocho soluciones de Cu^{2+} estudiadas (Tabla 1), los cuales fueron obtenidos en distintos intervalos de potencial, manteniendo fijo el límite de potencial positivo en $0,600 \text{ V vs Ag/AgCl}$ y variando el límite de potencial negativo. Sólo en el caso de la solución con la menor concentración de cobre disuelto ($10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$, Fig. 4a) se observaron dos picos de reducción C_0 y C_1 , los cuáles son asociados a los picos de oxidación A_0 y A_1 , y que son atribuidos a las reacciones descritas por las ec. (1) y (2), respectivamente. La ec. (1) representa un proceso de reducción a subpotencial (UPD), que es definido como una electrodeposición anómala de cobre que se

presenta a un potencial menor que el potencial de equilibrio termodinámico, y está relacionada con el crecimiento de una monocapa de cobre [21].



Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de oro a diferentes potenciales de inversión en las soluciones acuosas: (a) 10^{-3} M CuSO_4 a pH 3,0, (b) 10^{-1} M CuSO_4 a pH 3,0 y (c) 10^{-1} M CuSO_4 en $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. La línea horizontal corresponde al comportamiento del electrolito soporte.



En el caso del comportamiento electroquímico de la solución 10^{-1} M Cu^{2+} a pH 3,0 (Fig. 4b), la reducción de Cu^{2+} (ec. 2) se observa como un incremento lineal de la corriente con una pendiente de 43° . Este tipo de respuesta es explicada por la ley de Ohm y se debe a efectos resistivos (caída ohmica), los cuales son atribuidos a la pobre conductividad de la solución [22], ya que esta solución contiene la menor cantidad de iones de todas las soluciones estudiadas.

Para la solución 10^{-1} M Cu^{2+} a pH 0,16 (Fig. 4c) se observó que, después de iniciar el barrido aparecen dos picos de reducción traslapados C_1 y $C_{1'}$ asociados al pico de oxidación A_1 . El pico C_1 es descrito por la ec. (2), mientras el prepico $C_{1'}$ puede estar asociado a la reducción de un complejo de Cu^{II} coordinado a iones sulfato [ec. (3)] (la concentración de iones sulfato en este sistema acuoso es la más alta de todas las soluciones de cobre estudiadas); sin embargo, sale de los alcances del trabajo determinar cuál es esta especie química.

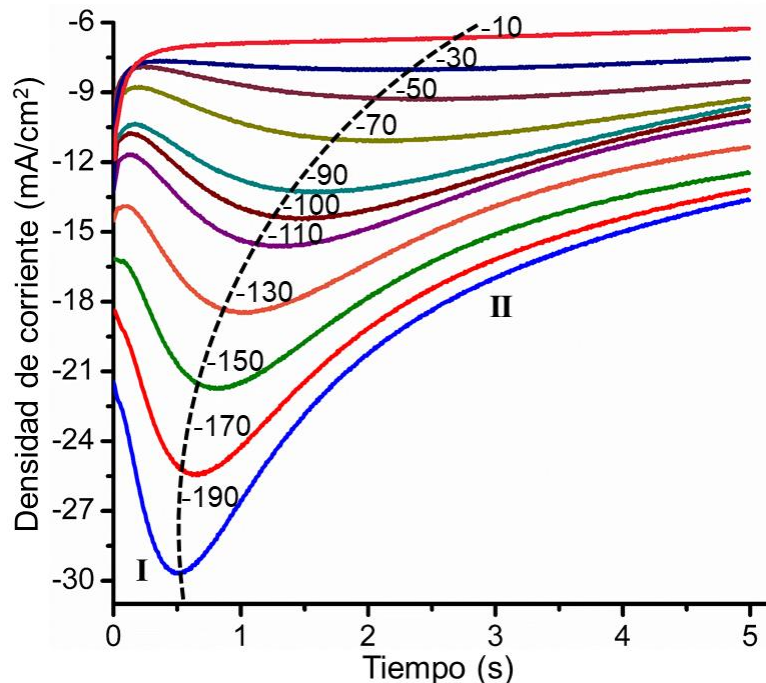


A potenciales más negativos que el máximo del pico de reducción C_1 se presenta una respuesta característica de un proceso limitado por difusión [23]. Además se observan los dos sobrecruces en las curvas de corriente, característicos del potencial de nucleación (E_n) y el potencial de cruce (E_c) [24], este último corresponde al potencial formal (E_f) de la ec. (1) que es 0,340 V vs Ag/AgCl (recuadro de la Fig. 4c). Debido a que la finalidad de esta primera parte fue depositar nanopartículas de Cu, se decidió realizar el crecimiento de los núcleos metálicos de Cu en esta última solución, debido a que al tener la mayor concentración de cobre(II) (10^{-1} M CuSO_4) y la mayor acidez (0,25 M H_2SO_4) se evitan comportamientos anómalos o resistivos que pudieran influir en la determinación del potencial para realizar la deposición metálica.

Con la finalidad de determinar el potencial para realizar el crecimiento de los núcleos metálicos de cobre sobre una superficie de Au, se obtuvieron distintos transitorios

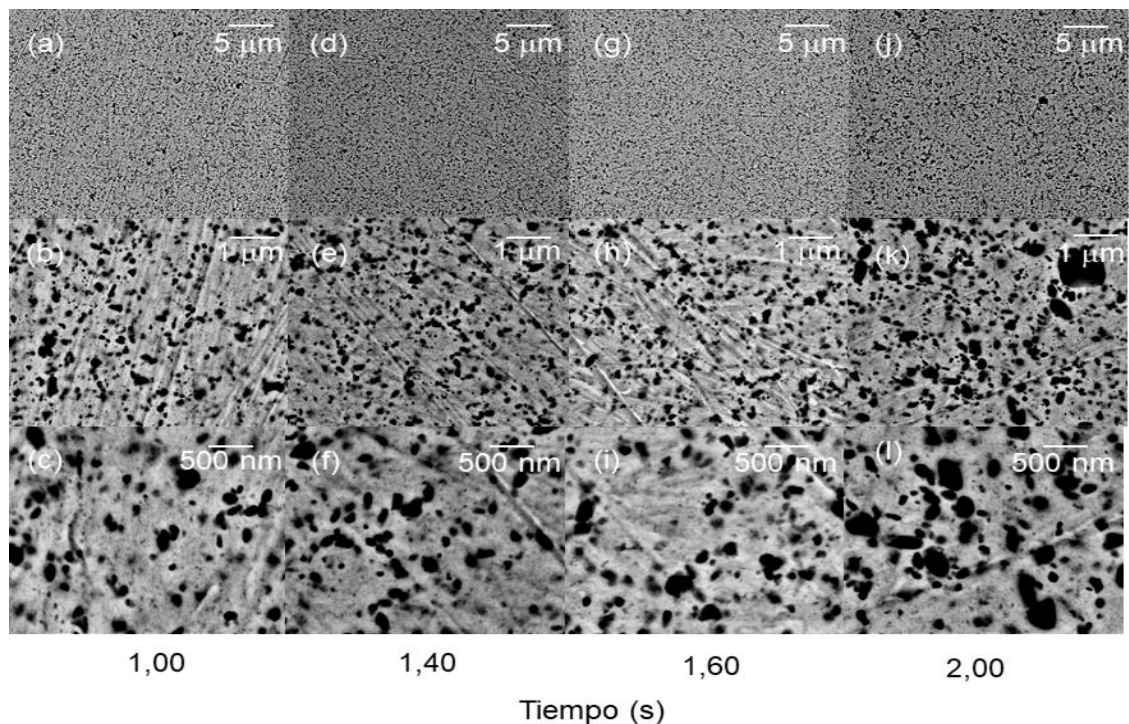
de corriente en el intervalo de -0,010 a -0,190 V vs Ag/AgCl, seleccionados a partir del estudio voltamperométrico (Fig. 4c). En la Fig. 5 se presenta la familia de transitorios de corriente, en los cuales se identificaron dos zonas características de un proceso de nucleación y crecimiento [25]. En la zona I se observa un aumento de la corriente de reducción relacionada con un aumento del área superficial del electrodo, debido al crecimiento de los núcleos metálicos de cobre formados (Fig. 5); mientras que en la zona II se presenta una disminución de la corriente de reducción, la cual es proporcional a $t^{-1/2}$ para los potenciales mayores o iguales que -0,100 V (Anexo 1), que corresponde a un proceso limitado por la difusión lineal de iones Cu^{2+} hacia la interfase Au/electrolito. Debido a que los potenciales en la zona limitada por difusión son mayores que el potencial formal (Fig. 4c), el crecimiento de los núcleos metálicos a estos potenciales es de tipo tridimensional, lo que implica la formación de núcleos (Anexo 2). Por tanto, se eligió un potencial de -0,100 V para realizar el crecimiento de los núcleos metálicos de cobre.

Fig. 5. Transitorios de corriente obtenidos a distintos potenciales en mV vs Ag/AgCl (indicados en la figura) para la electrocristalización de cobre sobre oro.



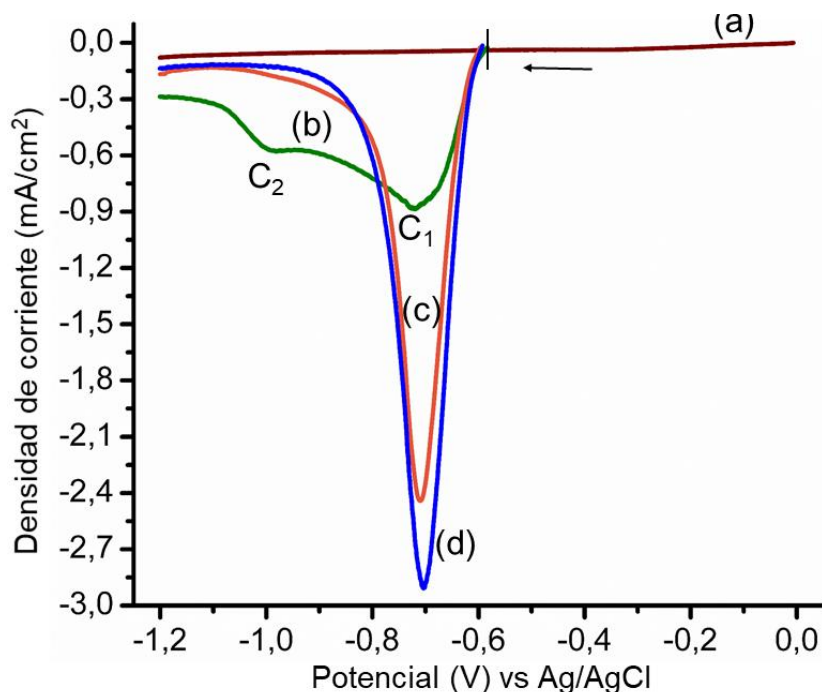
Debido a que se ha reportado que la formación de los núcleos de cobre aislados ocurre a tiempos cortos (< 2 s) [26], estos fueron crecidos durante (1,0 1,4 1,6 y 2,0) s. La morfología de los depósitos obtenidos fue observada por microscopia. En la Fig. 6, se muestran las imágenes de FESEM en las que se observa la formación de núcleos de cobre que presentan las siguientes características: (i) para un mismo tiempo de deposición los núcleos tienen diferentes tamaños lo que indica que la nucleación es progresiva [27], y (ii) con el incremento del tiempo de deposición los núcleos coalescen e incrementan su tamaño. Teniendo en cuenta que el objetivo de esta primera parte fue obtener núcleos de cobre aislados sobre una superficie de oro, se eligió un tiempo de 1,4 s para obtener las nanopartículas de Cu que posteriormente fueron oxidadas con aire caliente a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a distintos tiempos.

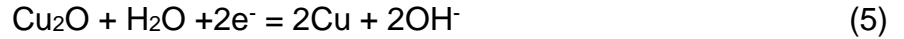
Fig. 6. Imágenes de FESEM de cobre electrodepositado (zona oscura) sobre una superficie de oro (zona brillante) crecido a (a-c) 1,0 s, (d-f) 1,4 s, (g-i) 1,6 s y (j-l) 2,0 s, obtenidas a distintos aumentos: (a,d,g,j) 10000x, (b,e,h,k) 50000x, (c,f,i,l) 100000x. Potencial de deposición: $-0,100$ V vs Ag/AgCl; solución electrolítica: $0,1$ M CuSO_4 en $0,25$ M H_2SO_4 .



3.1.2. Nanopartículas núcleo-coraza de Cu-óxido de cobre. El espesor de los óxidos formados en la superficie de las nanopartículas de Cu debe ser fino, por lo que no fue posible determinar el tipo de óxido formado por XRD. Así, estos fueron caracterizados con una combinación de técnicas electroquímicas (voltamperometría y cronopotenciometría) y fotoquímicamente usando luz monocromática en la región visible. En la Fig. 7 se muestran los voltamperogramas obtenidos iniciando la perturbación en dirección negativa. El voltamperograma correspondiente al comportamiento electroquímico de las nanopartículas de Cu prístinas presentó dos picos de reducción C_1 y C_2 , los cuales están asociados a la presencia de $Cu^{II}O$ y $Cu_2^I O$ (ec. 4 y 5), respectivamente [28]. En el caso de las nanopartículas oxidadas a $90^\circ C$ por 1 h y 3 h sólo se identificó $Cu^{II}O$, además, la intensidad de la corriente del pico C_1 aumentó al incrementar el tiempo de oxidación, lo que muestra que el grado de oxidación aumenta con el incremento en el tiempo.

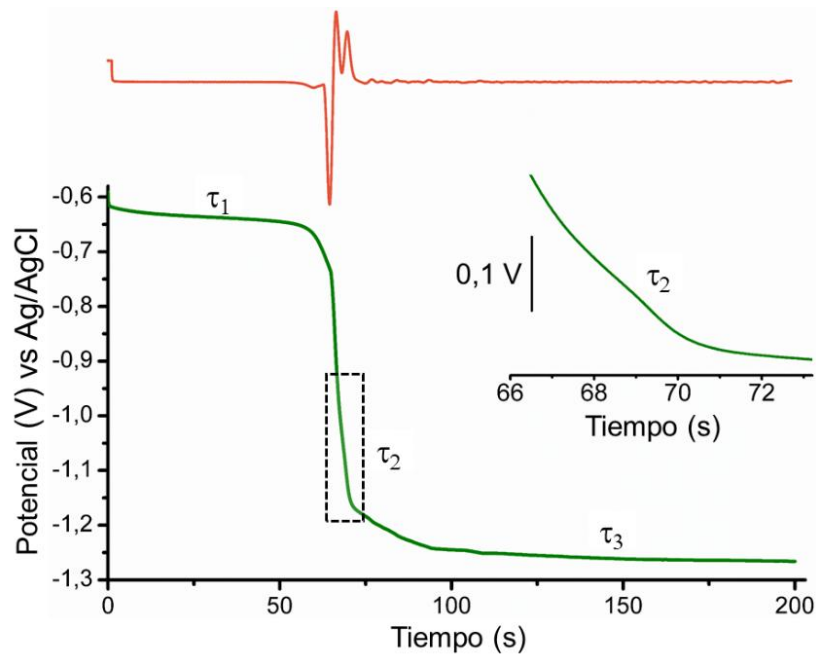
Fig. 7. Voltamperogramas ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos en 6,0 M KOH sobre (a) Au, (b) nanopartículas de cobre prístinas y oxidadas durante (c) 1 h y (d) 3 h en un flujo de aire caliente a $90^\circ C$.





También se determinó el estado de oxidación del Cu en los óxidos por cronopotenciometría, para las nanopartículas de cobre prístinas se observaron tres tiempos de transición τ_1 , τ_2 y τ_3 , los cuales fueron determinados a través de la segunda derivada de la curva cronopotenciométrica con respecto al tiempo (Fig. 8). Los tiempos de transición τ_1 y τ_2 están asociados a la reducción de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ y Cu_2O (ec. 4 y 5), de tal manera que la tercera meseta de potencial corresponde a la reacción de evolución de hidrógeno (HER); estos resultados confirman aquellos obtenidos por voltamperometría.

Fig. 8. Cronopotenciograma obtenido en 6,0 M KOH para las nanopartículas de Cu prístinas depositadas sobre un electrodo de Au. En la parte superior de la figura se presenta la segunda derivada de la curva cronopotenciométrica con respecto al tiempo



Es importante señalar que el tiempo de transición τ_2 (ampliación de la Fig. 8) es alrededor de 20 veces más corto que τ_1 , lo que implica que la cantidad de Cu_2O es mucho menor que el CuO . En el caso de las nanopartículas de cobre oxidadas por 1 h y 3 h, sólo se observan las mesetas de potencial relacionadas con la reducción de CuO y la HER (Anexo 3), siendo τ_1 mayor para la muestra oxidada por 3 h, lo cual muestra que la capa de CuO es mayor que para la muestra oxidada por 1 h.

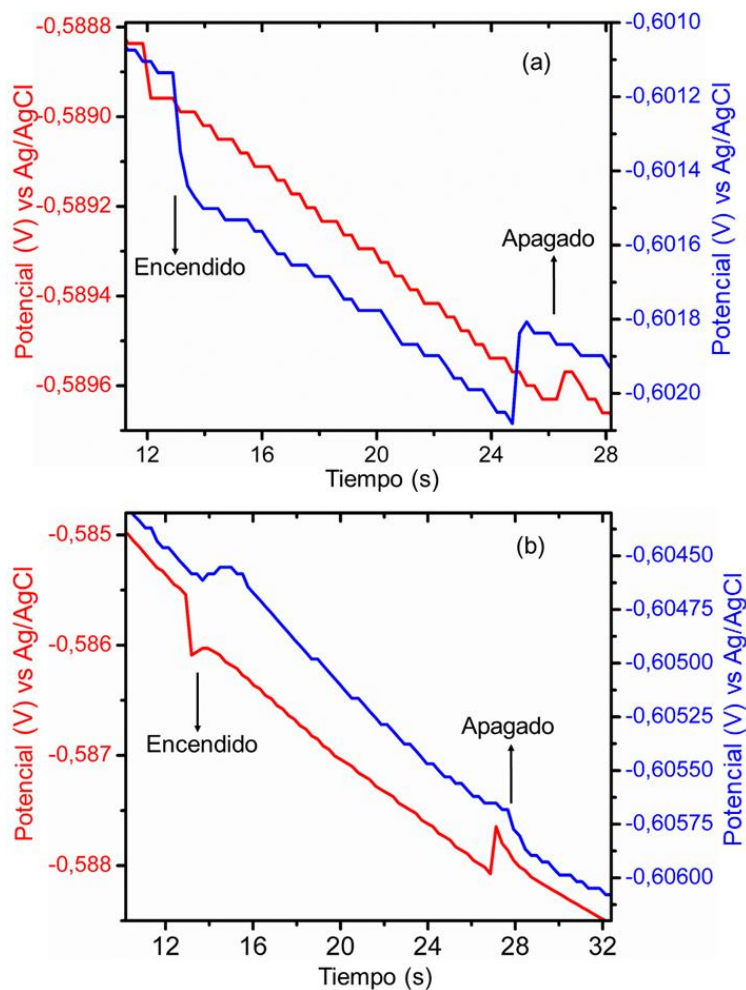
Cuando un semiconductor es irradiado con luz de una energía mayor que la brecha de energía del semiconductor, los portadores de carga minoritarios cambian su energía libre desde el nivel de Fermi E_F a un nivel de Fermi excitado E_F^* , que en el caso de un semiconductor tipo p la energía de los electrones cambia hacia la parte más alta del borde de la banda de valencia con la irradiación, y el OCP se desplaza hacia potenciales positivos; mientras que para un semiconductor tipo n la energía de los huecos cambia hacia la parte más baja del borde de la banda de conducción y el OCP se desplaza hacia potenciales negativos [29]. En la Fig. 9 se presentan las medidas de OCP obtenidas al irradiar las nanopartículas y suspender la irradiación con una energía de 1,90 eV y 2,64 eV.

Para las nanopartículas prístinas se observó un desplazamiento del potencial a valores más negativos independientemente de la energía de irradiación, por lo que la semiconductividad de estas nanopartículas es tipo n y corresponde al Cu_2O , lo cual indica que las vacancias de oxígeno son mayores que las de Cu^I en el óxido [30]. Estos resultados muestran que la brecha de energía del CuO es mayor que la energía de irradiación. Por tanto, el CuO que se forma en la superficie de las nanopartículas prístinas debe ser de un espesor de algunos nanómetros, ya que en la literatura se ha informado que las nanopartículas de CuO menores a 10 nm tienen una brecha de energía alrededor de 3,0 eV [31].

Las nanopartículas de Cu oxidadas durante 3 h muestran una semiconductividad tipo p al ser irradiadas con una energía de 2,64 eV (Fig 9b) [32]. Esto indica que la

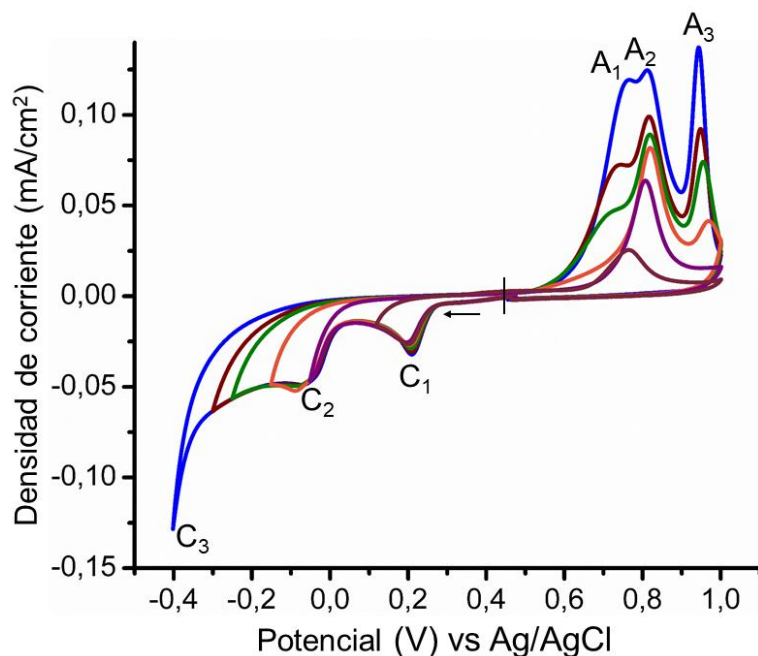
capa nanométrica de CuO sobre la superficie de las nanopartículas de Cu se incrementó en relación a la muestra prístina, y por tanto su brecha de energía prohibida debe ser mayor que 1,9 eV y menor que 2,64 eV. Así, las nanopartículas de Cu oxidadas por 3 h fueron usadas para la posterior electrodeposición de Se sobre la superficie de Au, debido a que estas presentan una brecha de energía prohibida mayor que la del Se volumétrico (1,90 eV), y a que el espesor de la capa de óxido es mayor que la región de espacio carga de un semiconductor (10 nm) [33].

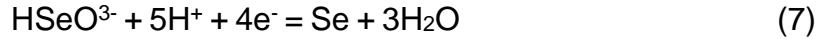
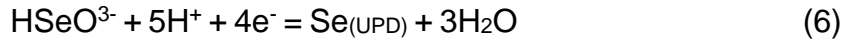
Fig. 9. Medidas de potencial de circuito abierto obtenidas al irradiar con luz visible roja 1.eV) y azul (2.65 eV) para las nanopartículas de (a) Cu prístinas y (b) oxidadas por 3 h.



3.1.3. Comportamiento electroquímico de selenio sobre oro. Debido a la complejidad de estudiar el comportamiento electroquímico de Se(IV) sobre las nanopartículas de CuO y Au, en primer lugar, se realizó un estudio del comportamiento electroquímico de sistema Au/Se(IV) por voltamperometría. En la Fig. 10 se presentan los voltamperogramas obtenidos iniciando el barrido en dirección negativa a distintos potenciales de inversión y manteniendo fijo el límite de potencial positivo en 1,00 V vs Ag/AgCl. El pico de reducción C_1 centrado en 0,22 V vs Ag/AgCl, asociado al pico de oxidación A_1 , corresponde a la deposición a subpotencial de Se sobre Au (ec. 6), la cual esta relacionada con el crecimiento de una monocapa de Se [34]. El pico de reducción C_2 es atribuido a la deposición a sobrepotencial descrita por la ec. 7, mientras que el pico C_3 corresponde a la reducción de Se, que lleva a un decrecimiento en la intensidad de pico A_2 , por lo que este comportamiento se debe a la disolución reductiva de Se (ec. 8) [35].

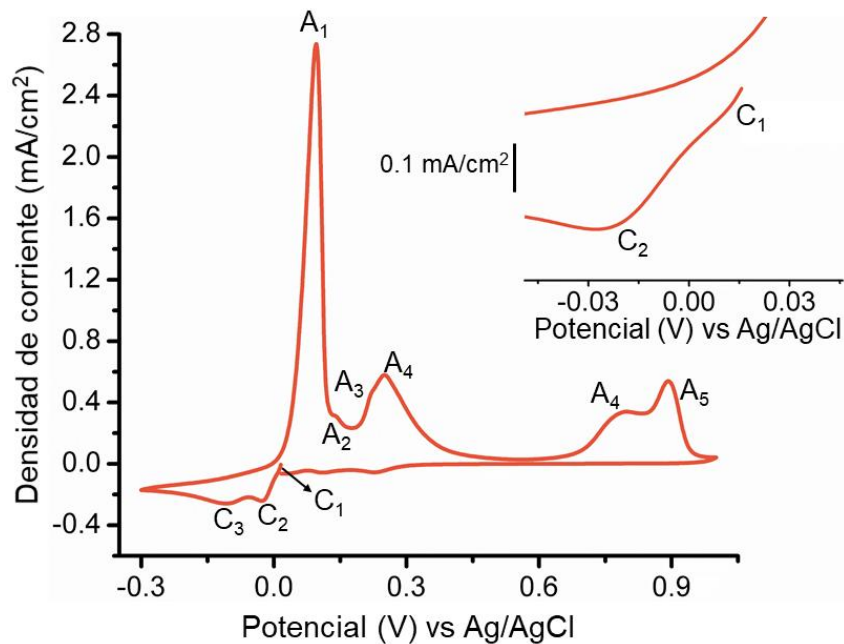
Fig. 10. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos sobre un electrodo de Au a diferentes potenciales de inversión en 0,5 mM SeO_2 y 0,2 M Na_2SO_4 a pH 3,0.



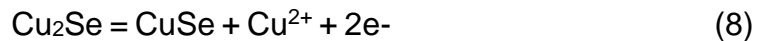


3.1.4. Comportamiento electroquímico de Se sobre Au y nanopartículas de Cu/CuO. En la Fig. 11 se presenta el comportamiento electroquímico de selenio sobre la superficie de Au modificada con las nanopartículas de CuO, el cual presenta diferencias respecto al obtenido sobre Au. Al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa se observó un prepico de reducción C_1 en 0,01 V vs Ag/AgCl, el cual se encuentra a potenciales menos positivos que el intervalo de potencial donde ocurre la deposición UPD de Se, y que corresponde a la deposición de Se a sobrepotencial (ec. 7, ver Fig. 8).

Fig. 11. Voltamperograma cíclico (0,02 Vs⁻¹) obtenido en 0,5 mM SeO₂ y 0,2 M Na₂SO₄ a pH 3,0 sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de Cu/CuO.

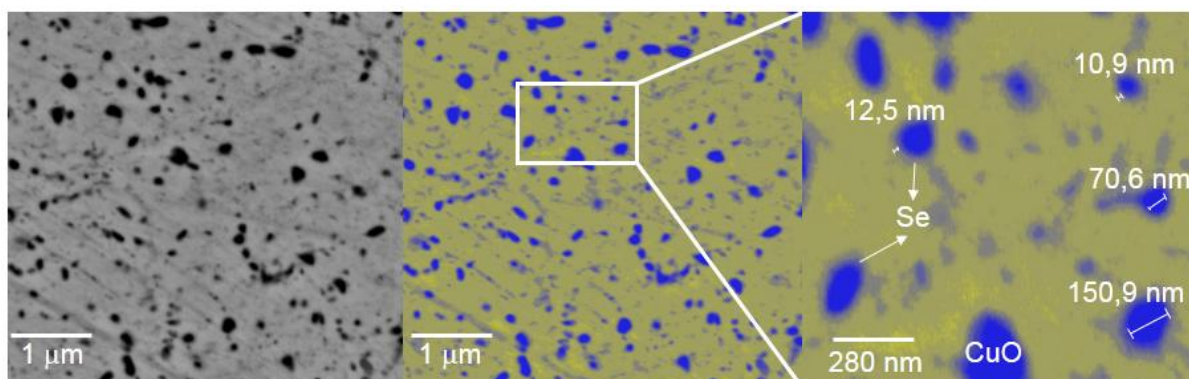


El pico de reducción C₂ corresponde a la reducción de CuO a cobre metálico [36], mientras que el pico C₃ puede estar relacionado con la reducción de Se sobre Cu (Anexo 4). En el barrido de potencial inverso se registró un pico de oxidación fino A₁, asociado a la disolución anódica de Cu metálico formado en el barrido directo (Fig 2c). Los picos de oxidación A₂, A₃ y A₄ son atribuidos, de acuerdo a la literatura, a la redisolución de iones Cu²⁺ a partir de Cu₂Se y CuSe (ec. 8 y 9), los cuales fueron formados durante el barrido directo [37]. A potenciales más positivos se identificaron los picos de oxidación A₅ y A₆ que corresponden a la disolución anódica de Se elemental [38].



A partir del comportamiento electroquímico de Se sobre la superficie de Au modificada con las nanopartículas de CuO, se eligió un potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl para electrodepositar potencioestáticamente Se. En la Fig. 12 se presentan las imágenes de FESEM obtenidas para un tiempo de deposición de 0,50 s, en la cual se observa que las líneas de pulido son menos profundas que las obtenidas antes de electrodepositar Se (Fig. 12a), lo cual indica que el Se fue depositado sobre las líneas de pulido. La detección de Se por EDS no fue posible debido a que la cantidad de Se depositado fue baja. Por tanto, se obtuvo una imagen de contrastes a partir de la imagen de electrones retrodispersados (Fig. 12b), en la cual se observa que alrededor de las nanopartículas de CuO (zonas azules) se depositó un compuesto de mayor masa atómica que el Cu en forma de anillos (Fig. 12c), y que corresponde a los depósitos de Se. Es importante mencionar que a tiempo mayores de deposición (1,0 s y 5,0 s, ver Anexo 5) la capa de Se es más gruesa, lo que lleva al recubrimiento de una mayor cantidad de nanopartículas de CuO.

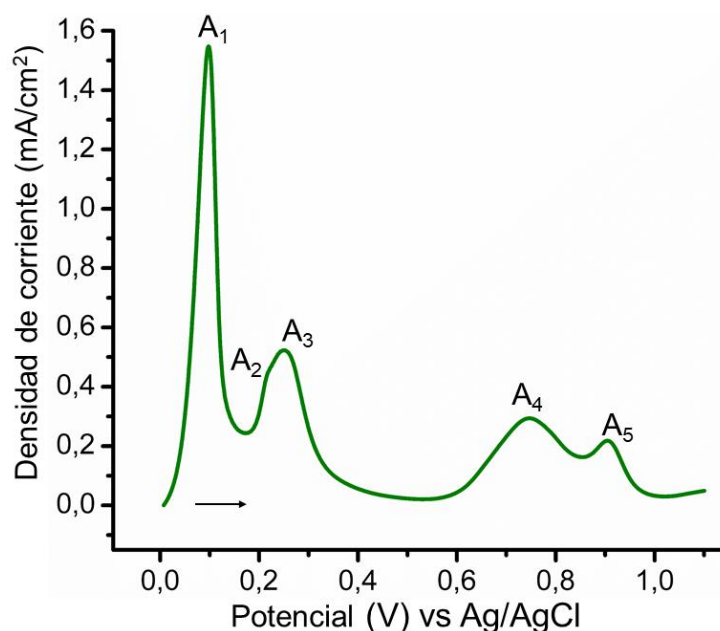
Fig. 12. Imágenes FESEM de la heteroestructura de CuO/Se electrodepositada sobre Au, obtenida tras la reducción de HSeO_3^- a un potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl durante 0,50 s sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de CuO.



3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA CuO/Se

3.2.1. Composición química. Con la finalidad de determinar la composición química de la heteroestructura preparada se realizó una caracterización por voltamperometría iniciando el barrido de potencial en dirección positiva. En el voltamperograma de la Fig. 13 se muestran 5 picos de oxidación, lo cuales corresponden a: 1) pico A_1 : la disolución anódica de Cu metálico, 2) picos A_2 y A_3 : la disolución de iones Cu^{2+} a partir de Cu_xSe , y 3) picos A_4 y A_5 : oxidación de selenio elemental. La presencia de Cu puede deberse a que la capa de CuO tiene cierto grado porosidad, como ha sido informado en la literatura [39], o a que el medio ácido en que se caracterizó la heteroestructura disolvió parte del CuO exponiendo al Cu metálico. Ciertamente, la corriente de pico registrada en el voltamperograma de la Fig. 13 es menor que el mostrado en la Fig. 11, lo cual podría confirmar esta última explicación. Los seleniuros de cobre Cu_xSe pudieron haber sido formados por la reacción espontánea del Cu con el Se(II) redissuelto durante la perturbación.

Fig. 13. Voltamperograma ($v = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$) obtenido en $0,2 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ a pH 3,0 sobre la heteroestructura CuO/Se.

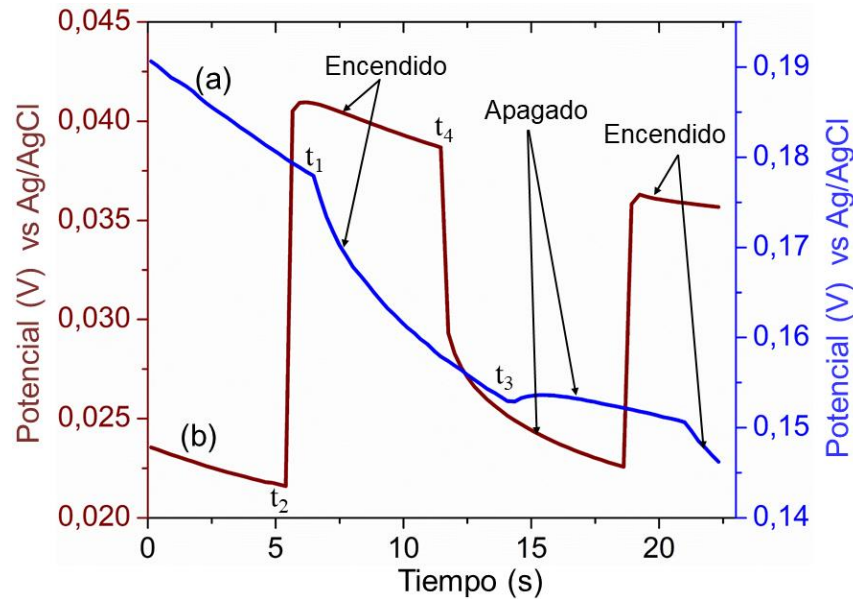


Con el fin de determinar la brecha de energía de la heteroestructura CuO/Se, se realizaron medidas de reflectancia difusa; sin embargo, solo se obtuvo el espectro característico del Au (Anexo 6). Estos resultados pueden explicarse debido al fino espesor de los depósitos de Cu y Se, y a la naturaleza especular de la superficie de Au. Ante esta limitación, las propiedades electrónicas de la heteroestructura CuO/Se fueron caracterizadas por técnicas fotoquímicas y fotoelectroquímicas utilizando luz monocromática en la región visible.

3.2.1. Propiedades fotocatalíticas. En la Fig. 14 se presentan dos curvas correspondientes a las mediciones de OCP obtenidas sobre una superficie de Se y la heteroestructura CuO/Se. Se observa los potenciales de circuito abierto (OCP) para dos condiciones, con y sin irradiación. Ambos experimentos iniciaron sin irradiación, t_0 , y a un cierto tiempo se irradió la muestra (t_1 para Se y t_2 para CuO/Se). Al irradiar al Se (Fig. 14a) se observó, tiempo t_3 , una diferencia de potencial de 3,74 mV respecto al valor de OCP observado en el tiempo t_1 , que corresponde a un

desplazamiento hacia valores más negativos, lo cual indica que el Se tiene una semiconductividad tipo n.

Fig. 14. Medidas de potencial de circuito abierto obtenidas al irradiar con luz azul (2,64 eV) para (a) Se y (b) CuO/Se electrodepositados sobre Au.

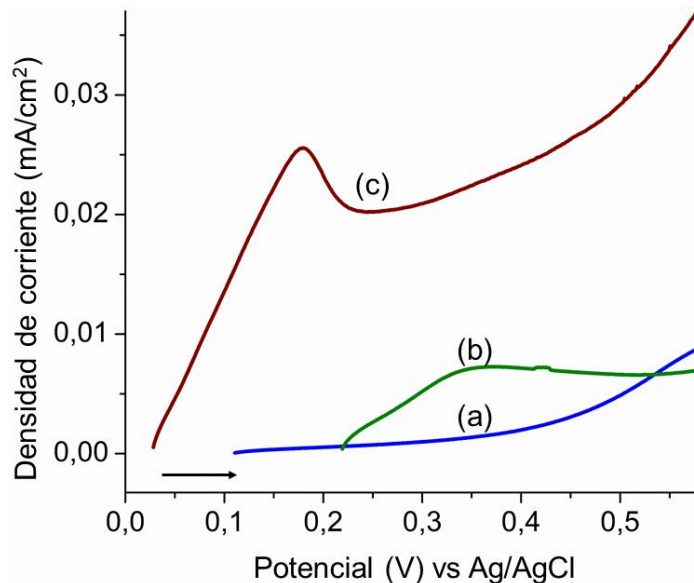


Es de notar que en la caracterización fotoquímica de la coraza de óxido de cobre formada sobre los núcleos de Cu (Fig. 9), se determinó que el CuO se comporta como un semiconductor tipo p, por lo tanto, la heteroestructura CuO/Se corresponde a una unión p-n. Por otra parte, se observó que la heteroestructura CuO/Se al ser irradiada (Fig. 14b), t_4 , presenta un desplazamiento de potencial de 25,12 mV, respecto a t_2 , en dirección opuesta a lo observado en el Se, lo cual evidencia que la heteroestructura tiene una mayor fotoactividad que el Se [40].

3.2.2. Propiedades fotoelectroquímicas. Con la finalidad de evaluar la capacidad para generar una fotocorriente de la heteroestructura CuO/Se formada como un fotoánodo, se realizaron medidas de fotovoltamperometría. En la Fig. 15 se muestran, comparativamente, los fotovoltamperogramas obtenidos para Se, CuO y CuO/Se, en los cuales se observa que la densidad de fotocorriente para CuO/Se es

casi 3 veces mayor con respecto a los otros materiales, lo cual muestra la capacidad de la heteroestructura para generar una fotocorriente a distintos potenciales.

Fig. 15. Fotovoltamperogramas ($v = 0,01 \text{ Vs}^{-1}$) obtenidos para a) Se, b) CuO y c) CuO/Se depositados sobre una superficie de Au en $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Irradiación: luz azul ($2,64 \text{ eV}$).



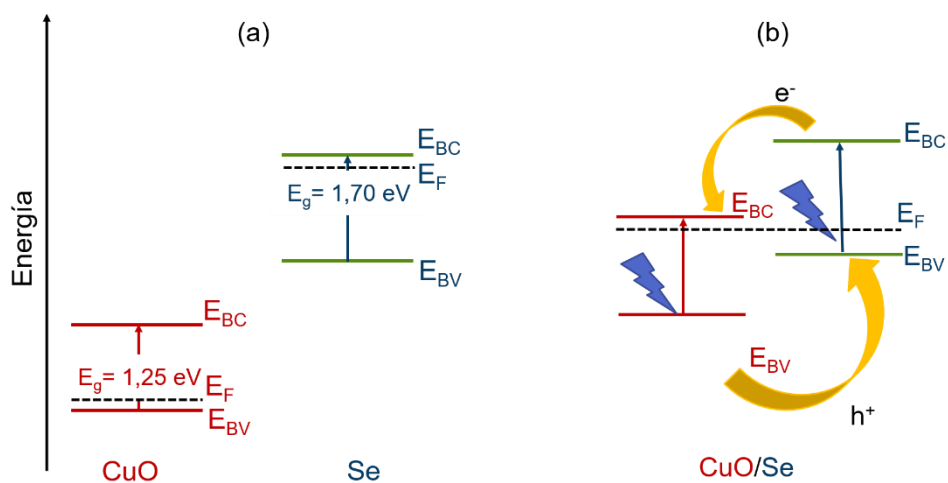
Como se describió en el ítem anterior, la heteroestructura CuO/Se corresponde con una unión n-p, por lo tanto, al ser irradiada los excitones que se forman por la absorción de fotones son destruidos por el campo eléctrico formado en la zona de deflexión, alrededor de la unión. Entonces, la mayor fotocorriente se puede atribuir a la separación más efectiva de los portadores de carga [41]

3.2.3. Estructura electrónica de la heterounión. Cuando dos semiconductores entran en contacto y existe un alineamiento de sus bandas de energía, la diferencia en la concentración de portadores de carga a uno y otro lado de la unión da lugar a una transferencia de electrones y huecos de un material a otro hasta alcanzar el equilibrio termodinámico, causando que el nivel de Fermi (E_F) se iguale en ambos materiales [42]. En la Fig. 15 se muestra una representación esquemática de los

bordes de las bandas de valencia y conducción para el CuO y el Se volumétricos, elaborada a partir de los valores reportados en la literatura en condiciones experimentales similares [43,44]. En la representación se observa que las bandas de energía del CuO y el Se (Fig 16a) no están alineadas, por lo tanto, existe una muy baja probabilidad de alcanzar el equilibrio termodinámico y, consecuentemente, que se igualen los niveles de Fermi al poner en contacto los dos materiales [43]. Sin embargo, los resultados experimentales para la heteroestructura CuO/Se fabricada, sugieren una alineación de las bandas de energía.

Teniendo en cuenta 1) las dimensiones de la coraza de CuO que cubre a los núcleos de Cu es de tamaño nanométrico, 2) al reducir la dimensionalidad de un semiconductor aumenta su brecha de energía [46] (para el CuO volumétrico la brecha de energía es 1,25 eV mientras que para para nanopartículas de CuO es del orden de 3 eV)y 3) que es posible la transferencia de carga entre ambos semiconductores; es posible establecer que el aumento en la brecha de energía debido a la reducción en la dimensionalidad tanto del Se como del CuO, facilita la alineación de las bandas de energía del CuO y el Se [47] (Fig. 16b).

Fig. 16. Esquema del diagrama de energía de la estructura electrónica para (a) CuO y Se volumétrico, y (b) la heteroestructura CuO/Se sintetizada.



4. CONCLUSIONES

En este trabajo se fabricaron heteroestructuras CuO/Se depositadas sobre una superficie de Au mediante una combinación de técnicas electroquímicas y químicas formando una unión semiconductor p-n entre el CuO y el Se, la cual tiene la capacidad de generar una mayor fotocorriente que cada uno de los semiconductores por separado, como resultado de la alineación de sus estructuras de bandas. Esto fue posible gracias a la versatilidad de las técnicas electroquímicas que permiten depositar materiales metálicos y semiconductores con diferentes morfologías. De esta manera se logró obtener un arreglo de nanoanillos de Se alrededor de nanopartículas de CuO. A continuación se resumen los resultados obtenidos en esta investigación.

En primer lugar, núcleos metálicos de Cu fueron electrodepositados sobre Au, los cuales presentaron un aumento de su tamaño y coalescencia con el aumento del tiempo de deposición, de acuerdo con el comportamiento morfológico observado en las imágenes de microscopia. Se seleccionó el tiempo de deposición de 1,4 s para la fabricación de la heteroestructura, ya que en esta condición se presentó un mayor número de núcleos aislados. Por otra parte, los núcleos de Cu fueron modificados con aire caliente y se determinó con una combinación de técnicas electroquímicas y fotoquímicas que se formó una coraza interna de Cu₂O y una externa de CuO sobre los núcleos de Cu, cuyos espesores se modificaron en función del tiempo de oxidación. Además, se determinó experimentalmente que el Cu₂O obtenido térmicamente tiene una semiconductividad tipo n y el CuO una semiconductividad tipo p. Mediante la caracterización fotoquímica y los valores de la brecha de energía reportados en otras investigaciones para nanopartículas de CuO, se determinó que el espesor de la coraza de CuO obtenida para 3 h de oxidación era superior al tamaño de la región espacio carga determinada experimentalmente en los

materiales semiconductores (10 nm). Por lo tanto, se seleccionó esta condición para la posterior electrodeposición de Se.

A partir de los análisis realizados a imágenes de FESEM, se observó que los depósitos de Se presentaron una morfología en forma de anillos alrededor de las nanopartículas de CuO, además fue posible observar que, al aumentar el tiempo de deposición, las nanopartículas de menor tamaño eran recubiertas por Se. De modo que, se seleccionó un tiempo de deposición de Se de 0,50 s, ya que a este tiempo se lograron obtener nanoanillos de Se alrededor de las nanopartículas de CuO, logrando la fabricación final de la heteroestructura CuO/Se. La caracterización voltamperométrica de la composición química de la heteroestructura confirmó la electrodeposición de Se, mediante la observación de los picos de disolución de Se elemental. Debido al fino espesor de los depósitos de Cu y Se no fue posible determinar la brecha de energía de la heteroestructura fabricada a partir del espectro de reflectancia difusa, por tanto, se realizó un estudio de sus propiedades fotoelectroquímicas. La heteroestructura CuO/Se presentó una mayor fotoactividad y capacidad de generar una fotocorriente comparada con las nanopartículas de CuO y una superficie de Se obtenidas por separado. El mejoramiento de las propiedades de la heterounión es el resultado del alineamiento de las bandas de energía de los materiales al formar la unión CuO/Se, lo cual permite un transporte de portadores de carga en la unión p-n al ser irradiada.

Los resultados anteriores evidencian que los métodos electroquímicos permitieron la fabricación de una unión p-n CuO/Se mediante la manipulación de materiales metálicos y semiconductores a nivel nanométrico, así como su caracterización física y química, permitiendo probar conceptos derivados de la física de la materia condensada para el desarrollo de heteroestructuras semiconductoras con potenciales aplicaciones tecnológicas.

5. RECOMENDACIONES

- Utilizar la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) para determinar el espesor de los depósitos de cobre y selenio.
- Evaluar la heteroestructura CuO/Se para su uso en una celda solar o en alguna otra aplicación fotoelectroquímica.
- Caracterizar superficialmente la heteroestructura CuO/Se por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, y su topografía por microscopia de fuerza atómica.

REFERENCIAS

- [1] YAN S, SHI Y, SUN L, YAN W, ZHOU M, HU D y LAN X. Development and applications of the heterostructures synthesis based on CdS nanowires. *J. Nano. Sci. Nanotech.* 13(1) (2013) 23-32.
- [2] SHENOUDA A y EL SAYED M. Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe. *Electron. Commun. Eng.* 6(1) (2015) 341-346.
- [3] KOWALIK R, KAZIMIERCZAK H, y ŻABIŃSKI P. Electrodeposition of cadmium selenide. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 50 (2016) 43-48.
- [4] YANG Y, XU D, WU Q, y DIAO P. Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep. UK.* 6 (2016) 35158.
- [5] BOUROUSHIAN M, KAROUSSOS D, y KOSANOVIC T. Photoelectrochemical properties of electrodeposited CdSe and CdSe/ZnSe thin films in sulphide-polysulphide and ferro-ferricyanide redox systems. *Solid State Ionics*, 177(19) (2006) 1855-1859.
- [6] BARD A. J y FAULKNER L. R, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Nueva York, John Wiley & Sons. 2001.
- [7] CARVALHAL R. F, SANCHES FREIRE R, y KUBOTA L. T. Polycrystalline gold electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. *Electroanal.* 17(14) (2005) 1251-1259.

- [8] NAKAYAMA S, KAJI T, SHIBATA M, NOTOYA T, y OSAKAI T. Which is easier to reduce, Cu₂O or CuO? *J. Electrochem. Soc.* 154(1) (2007) C1-C6.
- [9] PAWAR S. M, KIM J, INAMDAR A. I, WOO H, JO Y, PAWAR B. S Y IM H. Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications. *Sci. Rep.UK.*, 6(2) (2016) 456-478.
- [10] RAHMAN A. S, ISLAM M. A, y SHOROWORDI K. M. Electrodeposition and characterization of copper oxide thin films for solar cell applications. *Procedia Engineer*, 105 (2009) 679-685.
- [11] WANG P, WU H, TANG Y, AMAL, R, y NG Y. H. Electrodeposited Cu₂O as photoelectrodes with controllable conductivity type for solar energy conversion. *J. Phys. Chem. C*, 119(47) (2015) 26275-26282.
- [12] LU C, ZHANG L, ZHANG Y y LIU S. Electrodeposition of TiO₂/CdSe heterostructure films and photocatalytic degradation of methylene blue. *Mat. Lett.* 185 (2016) 342-345.
- [13] GUO L y SEARSON P. C. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition. *Electrochim. Acta* 55(13) (2016) 4086-4091.
- [14] CHEN J. T, ZHANG F, WANG J, ZHANG G. A, MIAO B. B, FAN X. Y e YAN P. X. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *J. Alloy. Compd.* 454(1) (2008) 268-273.

- [15] MARANOWSKI B, STRAWSKI M, OSOWIECKI W y SZKLARCZYK M. Study of selenium electrodeposition at gold electrode by voltammetric and rotating disc electrode techniques. *J. Electroanal. Chem.* 752 (2014) 54-59.
- [16] SALAVATI, NIASARI M, y DAVAR F. Synthesis of copper and copper(I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Mat. Lett.* 63(3) (2009) 441-443.
- [17] VASILIEV R. B, RUMYANTSEVA M. N, YAKOVLEV, N. V, y GASKOV, A. M. CuO/SnO₂ thin film heterostructures as chemical sensors to H₂S. *Sensors Actuat. B- Chem.* 50(3) (1998) 186-193.
- [18] SMITH A. M Y NIE S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. *Accounts Chem. Res.* 43(2) (2010), 190.
- [19] ERIKSSON G, An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria. *Anal. Chem. Acta*, 112 (1979), 375-383
- [20] HAN, D, KIM Y. R, OH J. W, KIM T. H, MAHAJAN R. K, KIM J. S y KIM H. A regenerative electrochemical sensor based on oligonucleotide for the selective determination of mercury (II). *Analyst.* 134(9) (2009), 1857-1862.
- [21] CHIU Y. D, DOW W. P, LIU Y. F, LEE Y. L, YAU S. L y HUANG S. M. Copper underpotential deposition on gold in the presence of polyethylene glycol and chloride. *Int. J. Electrochem. Sc.* 6 (2011), 3416-3426.
- [22] BRITZ D y BROCKE W. A. Elimination of IR-drop in electrochemical cells by the use of a current-interruption potentiostat. *J. Electroanal. Chem.* 58(2) (1975), 301-311.

- [23] PROSINI P. P, ADDONIZIO M L, ANTONAIA A y LORETI S. Electrodeposition of copper-indium alloy under diffusion-limiting current control. *Thin Solid Films*, 288(2) (1996), 90-94.
- [24] GRUJICIC D, y PESIC B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta*. 47(18) (2002), 2901-2912.
- [25] VAZQUEZ A. J, VÁZQUEZ G, MELÉNDEZ A. M, y GONZÁLEZ I. The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 154(9) (2007), D473-D481.
- [26] RADISIC A, ROSS F. M y SEARSON P. C. In situ study of the growth kinetics of individual island electrodeposition of copper. *J. Phys. Chem. B*, 110(15) (2006), 7862-7868.
- [27] RADISIC A, VEREECKEN, P. M, SEARSON P. C y ROSS F. M. The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition. *Surf. Sci.*, 600(9) (2006), 1817-1826.
- [28] NAKAYAMA S, KIMURA A, SHIBATA M, KUWABATA S y OSAKAI T. Voltammetric characterization of oxide films formed on copper in air. *J. Electrochem. Soc.* 148(11) (2001), B467-B472.
- [29] GERISCHER H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochim. Acta*, 35(11) (1990), 1677-1699.
- [30] ZHANG, N., DU, Y. L., ZHANG Y y WANG C. M. A simple method for controlling the type of cuprous oxide semiconductors using different surfactants. *J. Mater. Chem.* 21(14) (2011), 5408-5413.

- [31] BORGOHAIN K, SINGH J. B, RAO M. R, SHRIPATHI T y MAHAMUNI S. Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 61(16) (2000), 11093.
- [32] KAUR M, MUTHE K. P, DESPANDE S K., CHOUDHURY S, SINGH J. B, VERMA N e YAKHMI, J. V. Growth and branching of CuO nanowires by thermal oxidation of copper. *J. Cryst. Growth*, 289(2) (2006), 670-675.
- [33] ROJAS G. A, WU Y, HAUGSTAD G y FRISBIE C. D. Measuring the thickness and potential profiles of the space-charge layer at organic/organic interfaces under illumination and in the dark by scanning kelvin probe microscopy. *ACS App. Mater. Inter.* 8(9) (2016), 5772-5776.
- [34] CHEN Y, WANG L, PRADEL A, MERLEN A, RIBES M y RECORD M. C. Underpotential deposition of selenium and antimony on gold. *J. Solid. State. Electr.*, 19(8) (2015), 2399-2411.
- [35] RIVEROS G, HENRÍQUEZ R, CÓRDOVA R, SCHREBLER R, DALCHIELE E. A y GÓMEZ H. Electrochemical study concerning the deposition of copper on selenium covered gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 504(2) (2001), 160-165.
- [36] OHYA S, KANECO S, KATSUMATA H, SUZUKI T, y OHTA K. Electrochemical reduction of CO₂ in methanol with aid of CuO and Cu₂O. *Catal. Today*, 148(3) (2009), 329-334.
- [37] MISHRA K. K, y RAJESHWAR K. A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In+ Se system. *J. Electroanal. Chem.* 271(2) (1989), 279-294.
- [38] DERGACHEVA M. B, CHAIKIN V. V, GRIGOREVA V. P y PANTILEEVA, E. P. (2004). Electrodeposition of CuSe_x compounds onto carbon-containing electrodes. *Russ. J. Appl. Chem.* 77(8) (2010), 1273-1278.

- [39] ISHIKAWA Y, KIDO O, KIMURA Y, KURUMADA M, SUZUKI H, SAITO y KAITO C. Mechanism of copper selenide growth on copper-oxide–selenium system. *Sur. Sci.* 548(1) (2004), 276-280.
- [40] PU Y. C, WANG G, CHANG K. D, LING Y, LIN Y. K, FITZMORRIS B. C y HSU Y. Au nanostructure-decorated TiO₂ nanowires exhibiting photoactivity across entire UV-visible region for photoelectrochemical water splitting. *Nano. Lett.* 13(8) (2013), 3817-3823.
- [41] YANG Y, XU D, WU Q, y DIAO P. Cu₂O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep.* 6 (2016), 35158.
- [42] FLORES F y TEJEDOR C. On the formation of semiconductor interfaces. *J. Phys. Chem. Solids*, 20(2) (1987), 145.
- [43] XU Y y SCHOONEN M A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* 85(3) (2000), 543-556.
- [44] NASIR S. N, ULLAH H. EBADI M, TAHIR A. A, SAGU J. S, y MAT TERIDI M A. New insights into Se/BiVO₄ heterostructure for photoelectrochemical water splitting: a comparative, experimental and DFT study. *J. Phys. Chem. C*, 121(11) (2017), 6218-6228.
- [46] JIANG F, CAI W, y TAN G. Facile synthesis and optical properties of small selenium nanocrystals and nanorods. *Nano scale Res. Lett.* 12(1) (2017), 401.

[47] LOU Z, LI F, DENG J, WANG L y ZHANG T. Branch-like hierarchical heterostructure (α -Fe₂O₃/TiO₂): a novel sensing material for trimethylamine gas sensor. *ACS Appl. Mater. Inter.* 5 (2013), 12310–12316.

[48] OLDHAM K. B, y RALEIGH D O. Modification of the Cottrell Equation to Account for Electrode Growth; Application to Diffusion Data in the Ag-Au System. *J. Electrochem. Soc.*, 118(2) (1979), 252-255.

BIBLIOGRAFÍA

BARD A. J y FAULKNER L. R, Electrochemical methods fundamentals and applications, Nueva York, John Wiley & Sons. 2001.

BORGOHAIN K, SINGH J. B, RAO M. R, SHRIPATHI T y MAHAMUNI S. Quantum size effects in CuO nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 61(16) (2000), 11093.

BRITZ D y BROCKE W. A. Elimination of IR-drop in electrochemical cells by the use of a current-interruption potentiostat. *J. Electroanal. Chem.* 58(2) (1975), 301-311.

CARVALHAL R. F, SANCHES FREIRE R, y KUBOTA L. T. Polycrystalline gold electrodes: A comparative study of pretreatment procedures used for cleaning and thiol self-assembly monolayer formation. *Electroanal.* 17(14) (2005) 1251-1259.

CHEN J. T, ZHANG F, WANG J, ZHANG G. A, MIAO B. B, FAN X. Y e YAN P. X. CuO nanowires synthesized by thermal oxidation route. *J. Alloy. Compd.* 454(1) (2008) 268-273.

CHEN Y, WANG L, PRADEL A, MERLEN A, RIBES M y RECORD M. C. Underpotential deposition of selenium and antimony on gold. *J. Solid. State. Electr.*, 19(8) (2015), 2399-2411.

GERISCHER H. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochim. Acta*, 35(11) (1990), 1677-1699.

GRUJICIC D, y PESIC B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta.* 47(18) (2002), 2901-2912.

GUO L y SEARSON P. C. On the influence of the nucleation overpotential on island growth in electrodeposition. *Electrochim. Acta* 55(13) (2016) 4086-4091.

ISHIKAWA Y, KIDO O, KIMURA Y, KURUMADA M, SUZUKI H, SAITO y KAITO C. Mechanism of copper selenide growth on copper-oxide–selenium system. *Sur. Sci.* 548(1) (2004), 276-280.

LOU Z, LI F, DENG J, WANG L y ZHANG T. Branch-like hierarchical heterostructure (α -Fe₂O₃/TiO₂): a novel sensing material for trimethylamine gas sensor. *ACS Appl. Mater. Inter.*,5 (2013),12310–12316.

MARANOWSKI B, STRAWSKI M, OSOWIECKI W y SZKLARCZYK M. Study of selenium electrodeposition at gold electrode by voltammetric and rotating disc electrode techniques. *J. Electroanal. Chem.* 752 (2014) 54-59.

MISHRA K. K, y RAJESHWAR K. A voltammetric study of the electrodeposition chemistry in the Cu + In+ Se system. *J. Electroanal. Chem.* 271(2) (1989), 279-294.

NASIR S. N, ULLAH H. EBADI M, TAHIR A. A, SAGU J. S, y MAT TERIDI M A. New insights into Se/BiVO₄ heterostructure for photoelectrochemical water splitting: a comparative, experimental and DFT study. *J. Phys. Chem. C*, 121(11) (2017), 6218-6228.

OLDHAM K. B, y RALEIGH D O. Modification of the Cottrell Equation to Account for Electrode Growth; Application to Diffusion Data in the Ag-Au System. *J. Electrochem. Soc.*, 118(2) (1979), 252-255.

PAWAR S. M, KIM J, INAMDAR A. I, WOO H, JO Y, PAWAR B. S Y IM H. Multi-functional reactively-sputtered copper oxide electrodes for supercapacitor and

electro-catalyst in direct methanol fuel cell applications. *Sci. Rep.UK.*, 6(2) (2016) 456-478.

RADISIC A, ROSS F. M y SEARSON P. C. In situ study of the growth kinetics of individual island electrodeposition of copper. *J. Phys. Chem. B*, 110(15) (2006), 7862-7868.

RIVEROS G, HENRÍQUEZ R, CÓRDOVA R, SCHREBLER R, DALCHIELE E. A y GÓMEZ H. Electrochemical study concerning the deposition of copper on selenium covered gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 504(2) (2001), 160-165.

SHENOUDA A y EL SAYED M. Electrodeposition, characterization and photo electrochemical properties of CdSe and CdTe. *Electron. Commun. Eng.* 6(1) (2015) 341-346.

VAZQUEZ A. J, VÁZQUEZ G, MELÉNDEZ A. M, y GONZÁLEZ I. The effect of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 154(9) (2007), D473-D481.

XU Y y SCHOONEN M A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *Am. Mineral.* 85(3) (2000), 543-556.

YANG Y, XU D, WU Q, y DIAO P. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction. *Sci. Rep. UK.* 6 (2016) 35158.

ZHANG, N., DU, Y. L., ZHANG Y y WANG C. M. A simple method for controlling the type of cuprous oxide semiconductors using different surfactants. *J. Mater. Chem.* 21(14) (2011), 5408-5413.

ANEXOS

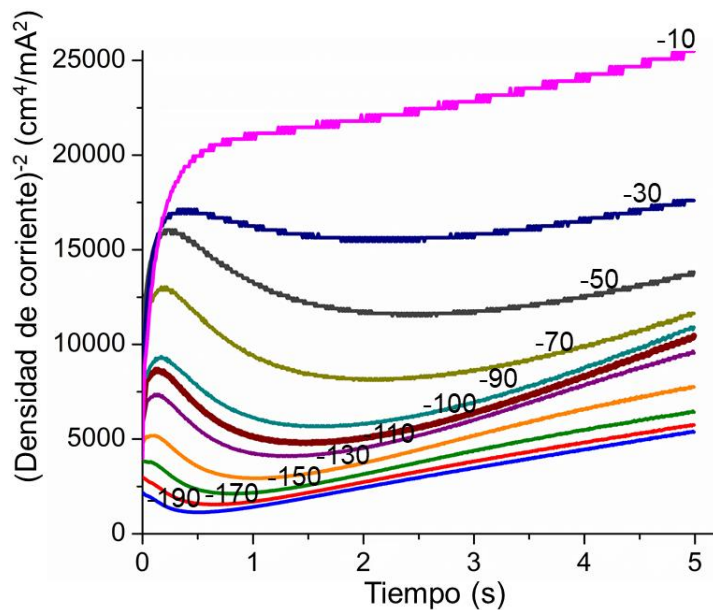
ANEXO A- ECUACIÓN DE COTTRELL

Para un proceso de electrocristalización controlado por difusión la variación de la corriente con el tiempo está dado por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C_{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (10)$$

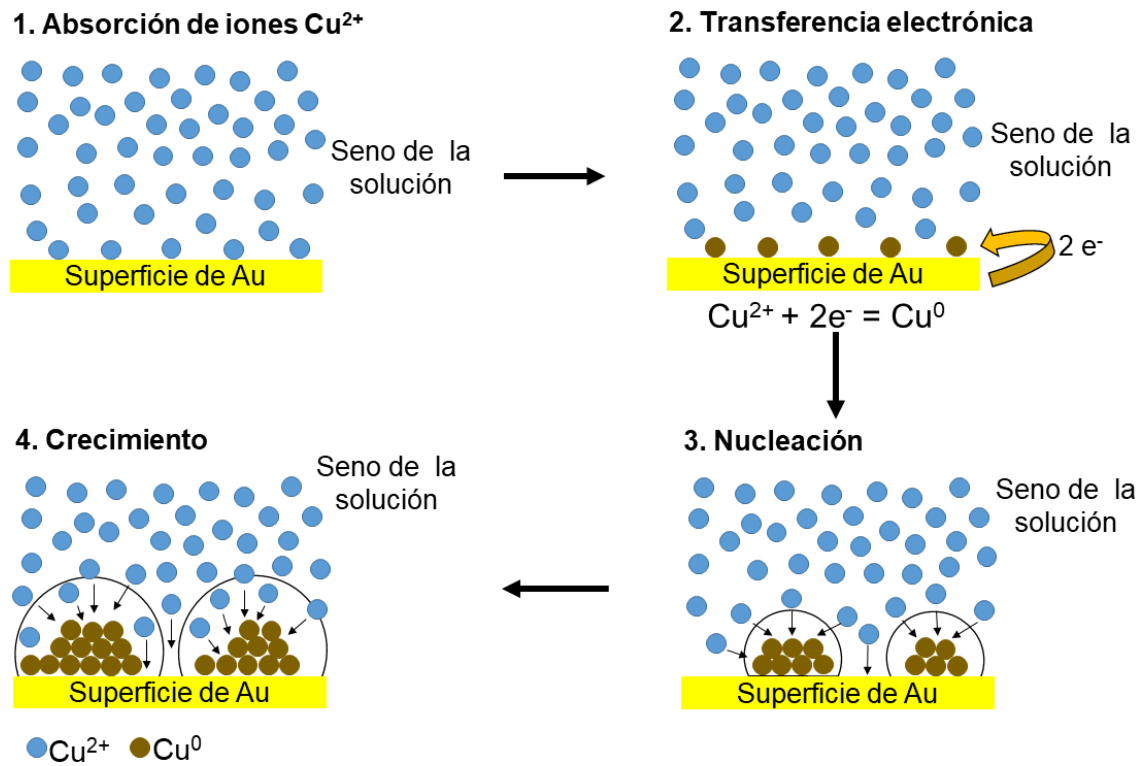
donde i es la corriente limitada por difusión, $n = 2$ es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday, A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C_{∞} es la concentración en el seno de la solución y t es el tiempo [48]. En la Fig. 15 se presenta una gráfica de i^{-2} vs t para la familia de transitorios de corriente presentados en la Fig. 3., donde se observa que para potenciales mayores o iguales a 100 mV se observa una línea recta para después de 1 s, este comportamiento es característico de un proceso controlado por difusión.

Fig. 17. Variación de la corriente con el tiempo dada por la ecuación de Cottrell para los potenciales indicados en mV vs Ag/AgCl.



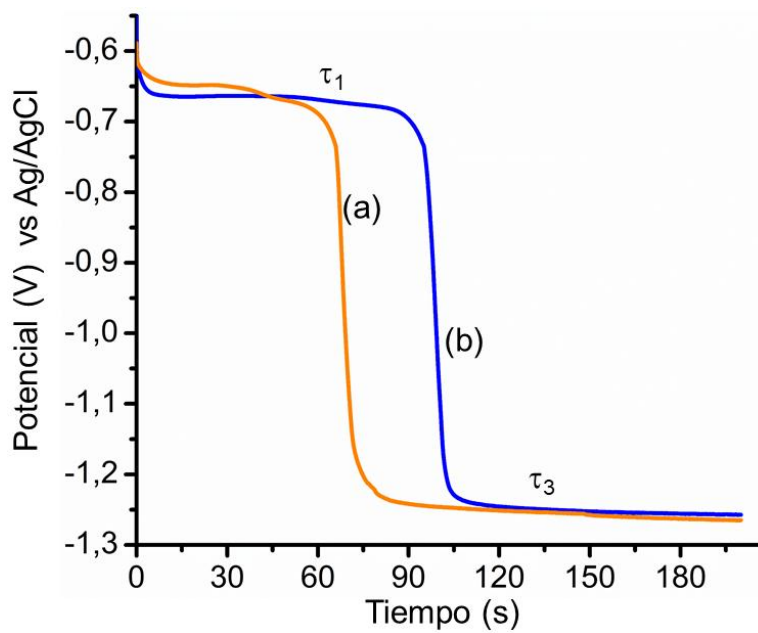
ANEXO B-PROCESO DE NUCLEACIÓN METÁLICA

Fig. 18. Esquema del proceso de nucleación metálica sobre un sustrato conductor a partir de una solución electrolítica.



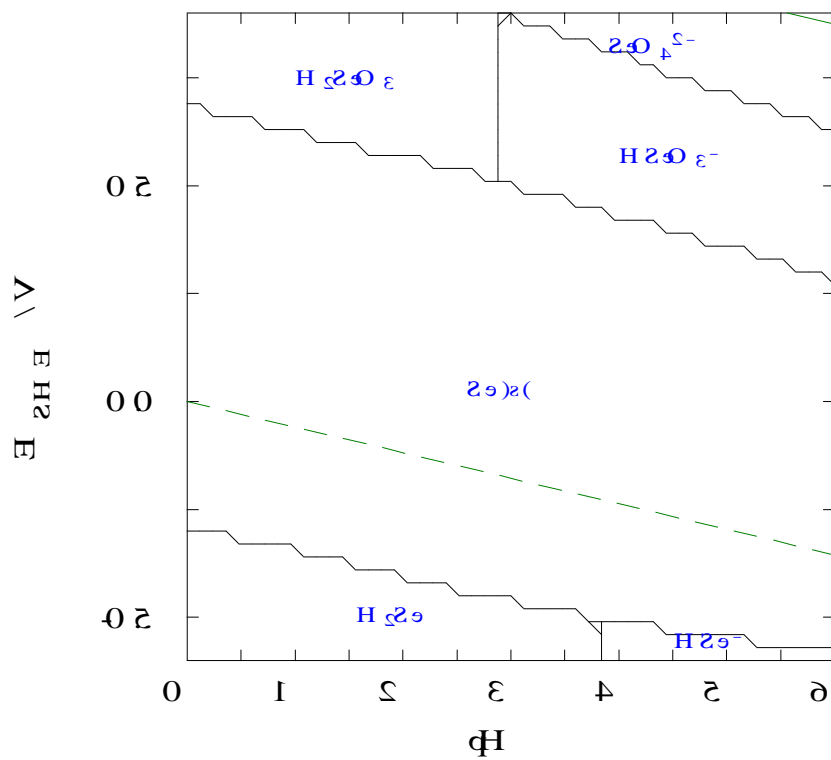
ANEXO C - CRONOPOTENCIOTRACIAS

Fig. 19. Cronopotenciogramas obtenidos en 6.0 M KOH para las nanopartículas de Cu oxidadas durante (a) 1 h y (b) 3h.



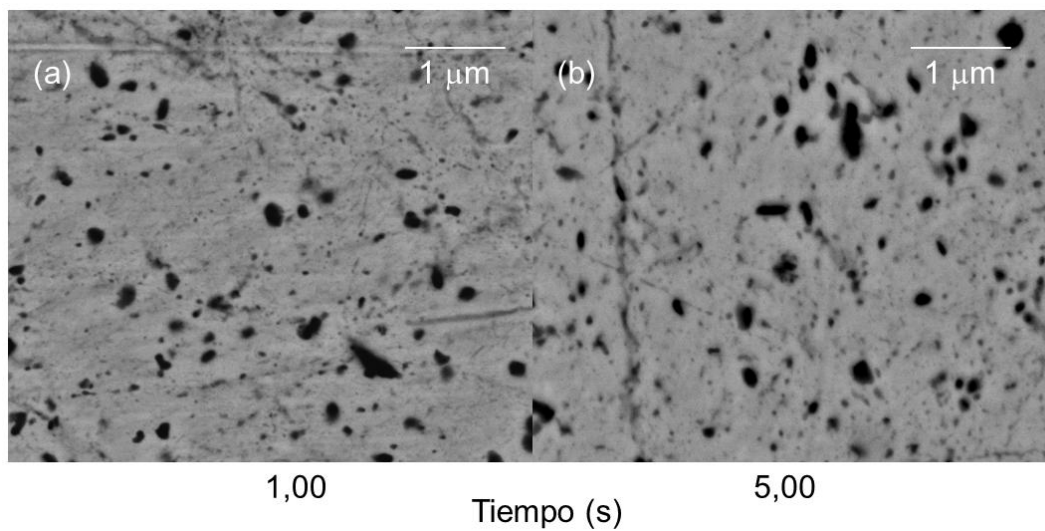
ANEXO D -DIAGRAMA DE POURBAIX

Fig. 20. Diagrama de Pourbaix del sistema Se-H₂O para una concentración 0.5 mM SeO₂.



ANEXO E- IMÁGENES FESEM DEPÓSITOS DE SELENIO

Fig. 21. Imágenes FESEM de la electrodeposición de Se a un potencial de 0,012 V vs Ag/AgCl durante (a) 1,00 s y (b) 5,00 s sobre un electrodo de Au modificado con nanopartículas de óxido de cobre.



ANEXO F- ESPECTROS DE REFLECTANCIA DIFUSA

Fig. 22. Espectros de reflectancia difusa obtenidos por espectroscopia UV-vis para (a) Se, (b) CuO y (c) CuO/Se.

