

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS CALCOGENUROS
 Ag_3ZS_3 Y AgZS_2 CON $Z = \text{Sb}, \text{As}$ Y Bi COMO FOTOELECTRODOS EN LA CONVERSIÓN DE
ENERGÍA SOLAR

ISAÍAS ANDRÉS RENTERÍA RINCÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2017

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS CALCOGENUROS
 Ag_3ZS_3 Y AgZS_2 CON $Z = \text{Sb}, \text{As}$ Y Bi COMO FOTOELECTRODOS EN LA CONVERSIÓN DE
ENERGÍA SOLAR

ISAÍAS ANDRÉS RENTERÍA RINCÓN

Tesis de grado para optar por el título de Magister en Ingeniería de Materiales

Director

Ángel Manuel Meléndez Reyes
Profesor, Dr. en Ciencias Químicas

Co-Director

David Alejandro Miranda Mercado
Profesor, Dr. en Química Aplicada

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES
BUCARAMANGA

2017

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias de la Universidad Industrial de Santander, a los laboratorios de rayos X y de Ciencias de Superficies y a los laboratorios del Parque Tecnológico de Guatiguará que dispusieron de su colaboración para hacer posible el desarrollo de este trabajo. Al Grupo de Investigaciones en minerales, biohidrometalurgia y medio ambiente (GIMBA) y al Grupo de Investigaciones en ciencia de materiales biológicos y semiconductores (CIMBIOS).

Al Profesor Ángel M. Meléndez un especial agradecimiento por todo su apoyo, colaboración y disposición para asesorarme en este trabajo de investigación. Al profesor David A. Miranda por su asesoría y colaboración.

A todos mis amigos y compañeros de la UIS por haberme acompañado durante el cumplimiento de esta meta.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	15
1. ANTECEDENTES.....	16
1.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SEMICONDUCTORES.....	16
1.2. LA INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO	16
1.3. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA.....	18
1.3.1. Potencial de circuito abierto.....	18
1.3.2. Potencial de inicio de fotocorriente.....	19
1.3.3. Mediciones de capacitancia del espacio carga.....	19
1.4. PROPIEDADES DE LOS CALCOGENUROS Ag_3ZS_3 y $AgZS_2$	20
1.5. APLICACIONES DE LOS CALCOGENUROS Ag_3ZS_3 y $AgZS_2$	21
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	23
2.1. HIPÓTESIS.....	23
2.2. OBJETIVO GENERAL.....	23
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
3.1. SÍNTESIS DE LOS CALCOGENUROS Y OBTENCIÓN DE UNA MUESTRA MINERAL.....	24
3.2. PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS.....	25
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS	25
3.4. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.....	25
3.5. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES.....	26

3.6.	CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	26
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
4.1.	SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS.....	29
4.2.	COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN LA OSCURIDAD DE LOS CALCOGENUROS	33
4.3.	CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO	35
4.3.1.	Generación de portadores de carga fotoinducidos, transporte y recombinación de huecos.....	35
4.3.2.	Potencial de banda plana.....	37
4.4.	NIVELES DE ENERGÍA DE LOS CALCOGENUROS	40
4.5.	ESTABILIDAD DE LOS CALCOGENUROS BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE	44
4.6.	EVALUACIÓN DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	47
5.	CONCLUSIONES	50
6.	RECOMENDACIONES.....	51
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
	BIBLIOGRAFÍA.....	56
	ANEXOS	58

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Representación esquemática de un dispositivo de conversión de energía solar.....	15
Figura 2. Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo p y un electrolito.....	17
Figura 3. Representación gráfica del método empleado para la determinación del band gap.	26
Figura 4. Representación esquemática del procedimiento utilizado para la evaluación de la estabilidad a) fotoquímica y b) fotoelectroquímica de los calcogenuros estudiados.....	28
Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2	30
Figura 6. Imagen representativa de FESEM de los calcogenuros estudiados obtenida por electrones retrodispersados.....	30
Figura 7. Espectro de absorción de: a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2	31
Figura 8. Espectros de XPS para a) Ag_3SbS_3 b) Ag_3AsS_3 y c) Ag_3AsS_3 natural.....	32
Figura 9. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mVs}^{-1}$) obtenidos en dirección a-c) positiva y d-e) negativa para el calcogenuro Ag_3SbS_3 en una solución 0.01M HClO_4	34
Figura 10. Voltamperogramas obtenidos a 10mVs^{-1} en 1.0M ClO_4^- a diferentes condiciones de acidez para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3	35
Figura 11. Transitorios del potencial de circuito abierto en una solución 0.1M HClO_4 , con siete ciclos de iluminación/oscuridad, para a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 natural c) Ag_3AsS_3 , d) AgSbS_2 y e) AgAsS_2	36
Figura 12. Decaimiento de potencial de circuito abierto en una solución 0.1M HClO_4 obtenido al apagar la luz en el primer y séptimo ciclo de iluminación/oscuridad, para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 b) Ag_3AsS_3 c) Ag_3AsS_3 natural d) AgAsS_2 e) AgSbS_2	38

- Figura 13. Tiempo de vida media de los huecos (τ_n) derivado de la ecuación (5) como una función del OCP para a) Ag_3SbS_3 b) Ag_3AsS_3 c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_239
- Figura 14. Voltamperogramas ($v = 1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos con iluminación interrumpida (0.5 Hz) en 0.1 M HClO_4 para a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2 , 41
- Figura 15. Fotocorriente al cuadrado en función del potencial del electrodo para los calcogenuros a) AgAsS_2 , b) Ag_3SbS_3 , c) AgSbS_2 , d) Ag_3AsS_3 natural y e) Ag_3AsS_3 ,42
- Figura 16. Diagrama de bandas de los calcogenuros Ag_3AsS_3 , Ag_3AsS_3 natural, Ag_3SbS_3 , AgAsS_2 y AgSbS_2 , en comparación con los potenciales redox para la descomposición del agua y la reducción de CO_2 a pH 7.0. El ancho de la posición de E_c y E_v corresponde al E_{fb} tomado inmediatamente después de iluminar al calcogenuro y después de estabilizado el potencial de circuito abierto.....43
- Figura 17. Evolución del potencial de circuito abierto en una solución buffer de concentración total de fosfatos 0.2 M a pH 6.7, obtenido encendiendo y apagando la luz para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_344
- Figura 18. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10 \text{ mVs}^{-1}$) en una solución buffer de concentración total de fosfatos 0.2M a pH 6.7, obtenidos para Ag_3SbS_3 a) prístino y b) luego de iluminarlo a circuito abierto por 55 min.45
- Figura 19. Transitorios de fotocorriente obtenidos al imponer un potencial de -0.050 V vs Ag/AgCl en una solución 0.1 M HClO_4 , aplicando diferentes ciclos de encendido y apagado de la luz durante 4 h para a) AgAsS_2 , b) AgSbS_2 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) Ag_3AsS_3 y e) Ag_3SbS_3 .46
- Figura 20. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución 0.1 M HClO_4 , y luego de la aplicación de un potencial de -50 mV vs Ag/AgCl y diferentes ciclos de iluminación y oscuridad por 4 h (curvas en azul) para a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2 48
- Figura 21. Voltamperogramas con luz interrumpida en una solución buffer de fosfatos a pH 6.7, obtenidas tras burbujear CO_2 (curvas azules) y N_2 , para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) AgSbS_2 , d) AgAsS_2 y e) Ag_3AsS_3 natural..... 49

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Etiquetas, estequiometría, fases cristalinas identificadas y band gap de los calcogenuros estudiados.....	31
Tabla 2. Composición superficial de los calcogenuros Ag_3ZS_3	33
Tabla 3. Potenciales de banda plana determinados con diferentes criterios a partir de las mediciones de OCP y voltamperometría con luz interrumpida.....	40

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A – DIFRACTOGRAMAS DE LOS SULFOBISMUTUROS DE PLATA.....	58

GLOSARIO

A	área superficial
C_{sc}	capacitancia de la región del espacio carga
e	carga fundamental
E_0	potencial del electrodo de referencia vs NHE
E_C	energía de la banda de conducción
E_{CS}	energía de la banda de conducción en la interfase
E_F	nivel de Fermi
E_F^*	cuasi nivel de Fermi
E_{fb}	potencial de banda plana
E_g	band gap
E_{oc}	diferencia entre el cuasi-nivel de Fermi del semiconductor respecto al nivel de Fermi en la oscuridad
E_{onset}	potencial de inicio de fotocorriente
E_{ph}	fotopotencial estacionario en las mediciones de potencial de circuito abierto
E_V	energía de la banda de valencia
E_{VS}	energía de la banda de valencia en la interfase
f	frecuencia de la perturbación de potencial sinusoidal en las mediciones de impedancia electroquímica
F(R)	función de Kubelka-Munk
h ν	energía del fotón
k_B	constante de Boltzmann
N	concentración de especies donadoras o aceptoras
n	exponente de la relación de McLean
OCP	Potencial de circuito abierto
T	temperatura absoluta
t	tiempo
V_b	diferencia de potencial en la región del espacio carga
V_H	diferencia de potencial en la región de la doble capa
Z''	componente imaginaria de la impedancia electroquímica
ϵ	constante dieléctrica
ϵ_0	permitividad del vacío

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE LOS CALCÓGENUROS Ag_3ZS_3 Y AgZS_2 CON $Z = \text{Sb}, \text{As}$ Y Bi COMO FOTOELECTRODOS EN LA CONVERSIÓN DE ENERGÍA SOLAR*

AUTORES: Rentería Rincón, Isaías Andrés**

PALABRAS CLAVES: Potencial de banda plana, calcógenuros, reducción fotoelectroquímica de CO_2 , conversión de energía solar.

DESCRIPCIÓN:

Se sintetizaron los calcógenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 con $Z = \text{Sb}, \text{As}$ y Bi , por un método de estado sólido a partir de sus elementos precursores, la composición y las fases esperadas fueron confirmadas por difracción de rayos X (DRX) y FESEM-EDS para los calcógenuros Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 , AgAsS_2 y AgSbS_2 . En el caso de los sulfobismuturos Ag_3BiS_3 y AgBiS_2 se obtuvieron mezclas de sólidos cristalinos. Con el objetivo de evaluar la utilización de los calcógenuros como materiales de electrodo para los procesos de reducción fotoelectroquímica de CO_2 y producción fotoelectroquímica de hidrógeno, se realizó una combinación de mediciones fotoelectroquímicas y espectroscopia UV-Vis. Todos los materiales muestran semiconductividad tipo p y un band gap de alrededor de 2.0 eV. Se determinó el potencial de banda plana (E_{fb}) mediante tres diferentes técnicas: fotopotencial de circuito abierto, mediciones de inicio de fotocorriente y análisis de Mott-Schottky. Los valores de potencial de banda plana determinados mediante mediciones de inicio de fotocorriente y potencial de circuito abierto muestran una buena concordancia. Los niveles de los bordes de las bandas de valencia y conducción respecto a los potenciales de reducción de CO_2 y H^+ indican que todos los materiales estudiados pueden ser usados como fotocátodos en la conversión de energía solar. La evaluación de la estabilidad fotoquímica y fotoelectroquímica muestra que los calcógenuros Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 son los materiales de electrodo más promisorios para ser usados en la conversión de energía solar.

* Trabajo de grado (proyecto de investigación)

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Posgrado en Ingeniería de Materiales, Director: Profesor, Dr. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Codirector: Profesor, Dr. David Alejandro Miranda Mercado

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE Ag_3ZS_3 AND AgZS_2 CHALCOGENIDES, WITH $Z = \text{Sb, As Y Bi}$, AS PHOTOELECTRODES FOR SOLAR ENERGY CONVERSION APPLICATIONS*

AUTHORS: Rentería Rincón, Isaías Andrés**

KEYWORDS: Flat band potential, chalcogenides, photoelectrochemical reduction of CO_2 , solar energy conversion

DESCRIPTION:

Ag_3ZS_3 y AgZS_2 ($Z = \text{Sb, As Y Bi}$) chalcogenides were synthesized from their elements by a solid state method. The expected crystallographic phases and composition of the Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 , AgAsS_2 and AgSbS_2 chalcogenides were confirmed by X-ray diffraction and FESEM-EDS analysis. Pure Ag_3BiS_3 and AgBiS_2 chalcogenides were not obtained because a combination of phases was produced. In order to evaluate the use of chalcogenides as electrode materials in the photoelectrochemical CO_2 reduction and the photoelectrochemical hydrogen production, a combination of photoelectrochemical measurements and UV-Vis spectroscopy was performed. A band gap of around 2.0 eV and p-type conductivity was observed for all chalcogenides. The flat band potential was determined by using three different techniques: illuminated open circuit potential, photocurrent onset potential and Mott-Shottky analysis. Good agreement is found for the determination by photocurrent onset potential and illuminated open circuit potential. The band energy levels indicate that all chalcogenides can be used as electrodes in the photoelectrochemical CO_2 reduction and the photoelectrochemical hydrogen production. Furthermore, Ag_3AsS_3 and Ag_3SbS_3 materials are the most promising for CO_2 photoreduction, and AgAsS_2 and Ag_3SbS_2 for hydrogen production based on the electronic transport determined by open circuit potential decay and photochemical and photoelectrochemical stability determinations.

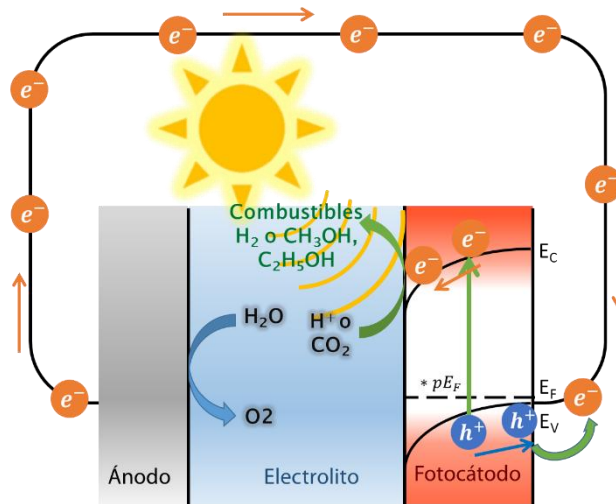
* Degree project (Research investigation)

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Posgrado en Ingeniería de Materiales, Adviser: Professor, Ph. D. Ángel Manuel Meléndez Reyes. Co-adviser: Ph. D. David Alejandro Miranda Mercado

INTRODUCCIÓN

El cambio climático y la contaminación ambiental han incentivado el estudio de alternativas para sustituir el uso de combustibles fósiles, una de las más promisorias consiste en la utilización de la energía solar, ya que es limpia y abundante. Por ejemplo, es posible producir combustibles solares como el hidrógeno gaseoso (H_2) o alcoholes (CH_3OH , C_2H_5OH) mediante procesos de conversión fotoelectroquímica (PEC). Para este propósito, es necesario el uso de electrodos a base de materiales semiconductores que sean capaces de absorber la energía solar, y generar reacciones heterogéneas capaces de producir combustibles (Figura 1) [1,2]. Así, grandes esfuerzos se están realizando para comprender la electroquímica de estos materiales, ya que las medidas electroquímicas pueden proporcionar información valiosa para: a) determinar la estructura electrónica del semiconductor, b) encontrar materiales de electrodo adecuados para realizar la conversión de energía solar, c) evaluar la fotoestabilidad de los materiales de electrodo, d) aumentar la eficiencia de conversión de energía y e) comprender los procesos fotosintéticos [3].

Figura 1. Representación esquemática de un dispositivo de conversión de energía solar.



Dado que los fenómenos que ocurren en la interfase semiconductor/electrolito dependen de los niveles de energía entre ambas fases, la metodología que aquí se propone para saber si un semiconductor es adecuado para ser usado como material de fotoelectrodo es determinar su tipo de conductividad, así como las posiciones de los bordes de las bandas de valencia (E_V) y de conducción (E_C), y su estabilidad fotoelectroquímica [4].

1. ANTECEDENTES

1.1. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS SEMICONDUCTORES

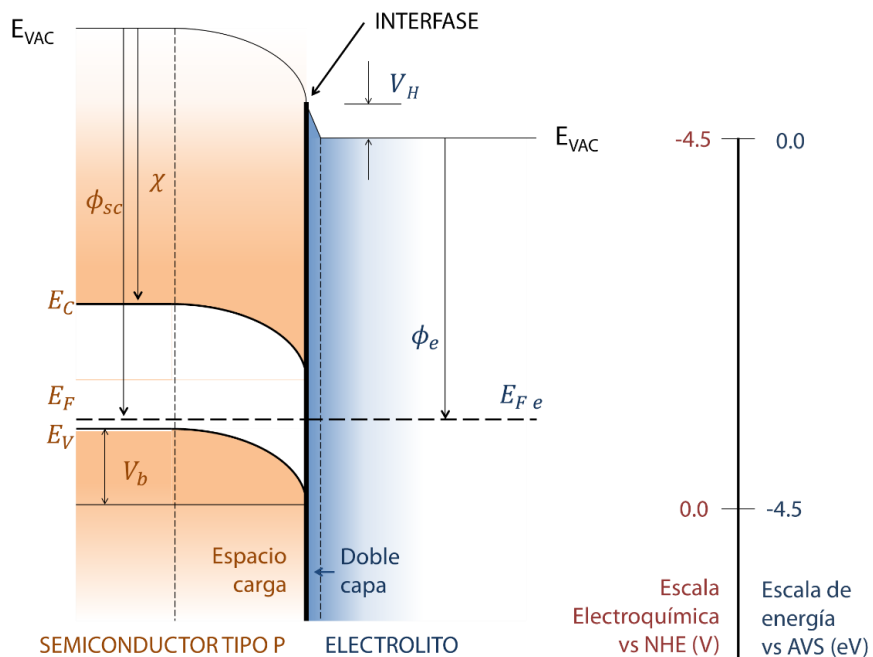
Las aplicaciones fotoelectroquímicas de conversión de energía involucran principalmente procesos de naturaleza electroquímica y fotoquímica en electrodos semiconductores. Una aproximación fundamental para el entendimiento de estos procesos es a través la estructura electrónica del semiconductor. En un sólido semiconductor, el potencial electroquímico de los electrones es el nivel de fermi (E_F) y los orbitales electrónicos forman dos tipos de bandas, la banda de valencia que corresponde a los niveles energéticos más altos ocupados por los electrones de los átomos en el sólido, y la banda de conducción que corresponde a los estados energéticos de los orbitales más bajos desocupados [5]. En un semiconductor E_V y E_C están separados energéticamente por una brecha de energía o band gap (E_g) que puede ser menor de 3 eV. Debido a que los procesos fotoelectroquímicos son de tipo heterogéneo, es necesario describir la estructura electrónica del sólido en la interfase semiconductor/electrolito.

1.2. LA INTERFASE SEMICONDUCTOR/ELECTROLITO

En la Figura 2 se muestra una representación esquemática de la interfase semiconductor/electrolito. Cuando un semiconductor extrínseco entra en contacto con una solución electrolítica, ocurre una transferencia de carga entre ambas fases, y sus potenciales electroquímicos se igualan hasta alcanzar el equilibrio electrostático [3,4], lo cual genera una acumulación de carga que se extiende desde la interfase hacia el interior del semiconductor hasta distancias del orden de 200 nm [6]. Del lado de la solución se acumulan iones del electrolito para compensar el exceso de carga del semiconductor, y a esta acumulación de iones se le conoce como la doble capa eléctrica. Para evitar una mayor transferencia de carga en la interfase se produce una barrera de potencial (tipo Schottky), que cambia la posición de los bordes de las bandas, Los valores E_V y E_C cambian en la interfase a E_{VS} y E_{CS} , respectivamente [7].

La diferencia entre las energías E_{CS} y E_C o E_V y E_{VS} se conoce como el doblamiento de la banda V_b . Es importante mencionar que a nivel electrónico, la posición del nivel de Fermi E_F indica si un semiconductor es tipo p o tipo n.

Figura 2. Posición de los niveles de energía en la interfase de un semiconductor tipo p y un electrolito.



Para un semiconductor tipo n, E_F se encuentra ligeramente por debajo de E_C , mientras que para un tipo p, E_F se encuentra ligeramente por encima de E_V . Al aplicar perturbaciones de potencial al electrodo es posible modificar el doblamiento de la banda. El potencial de electrodo para el cual la curvatura de las bandas es nula se conoce como potencial de banda plana (E_{fb}) [8], y está dado por [3,9]:

$$E_{fb} = E_F + V_H + E_0 \quad (1)$$

Donde E_F es el nivel de Fermi del semiconductor, V_H es la diferencia de potencial en la región del espacio carga y E_0 es un factor que depende del potencial de referencia. A diferencia de la región del espacio carga, la región de la doble capa se caracteriza por tener

una alta densidad de carga, ya que la longitud de esta región es comparativamente mucho más pequeña, consecuentemente un cambio en el potencial aplicado produce mayormente un cambio en V_b , mientras que V_H se mantiene aproximadamente constante independientemente del potencial aplicado, por lo tanto a una composición del electrolito dada, se considera que los valores de los bordes de las bandas en la interfase E_{VS} y E_{CS} están fijos con respecto al potencial electroquímico del electrolito [7]. Una variación en la composición del electrolito producirá una variación en V_H , adicionalmente, para algunos semiconductores en soluciones acuosas se ha encontrado que E_{fb} depende del pH porque los iones H^+ y OH^- son especies que pueden adsorberse específicamente en la interfase afectando V_H . Debido a esto, E_{fb} es una propiedad de la interfase que no depende únicamente del semiconductor (E_f) sino además, del electrolito (V_H) [3,9].

1.3. DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE BANDA PLANA

La estimación de E_{fb} es indispensable para determinar electroquímicamente la estructura electrónica de un semiconductor. En el caso de un semiconductor tipo p, si la concentración de los portadores mayoritarios de carga (huecos) es lo suficientemente alta para que la diferencia entre E_F y E_V pueda despreciarse, entonces E_{fb} proporciona una buena aproximación a la posición de E_V [10]. Conociendo la posición de E_V es posible determinar la posición de E_C , conociendo el valor de E_g (ecuación 2).

$$E_C(V \text{ vs NHE}) = E_V - E_g \quad (2)$$

Por tanto, E_{fb} es una propiedad experimental que da información directa de la posición de los bordes de las bandas de un semiconductor, y puede determinarse por diferentes métodos fotoelectroquímicos, los cuales son descritos a continuación.

1.3.1. Potencial de circuito abierto. La medición del potencial de circuito abierto en función del tiempo de la interfase semiconductor/electrolito, iluminándola con una energía igual o mayor al E_g del semiconductor, es una de las maneras de determinar E_{fb} [11]. Al iluminar la interfase se generan pares electrón-hueco, los portadores minoritarios se

desplazan hacia la interfase, mientras que los portadores mayoritarios se acumulan en el semiconductor, generando un campo eléctrico opuesto al del espacio carga, y bajo la acción de iluminación con una intensidad lo suficientemente alta, los bordes de las bandas se hacen planas. Para realizar la determinación, se debe prevenir la rápida recombinación de portadores de carga y el entrapamiento de electrones en el electrodo.

1.3.2. Potencial de inicio de fotocorriente. Otra de las maneras de determinar E_{fb} consiste en perturbar al electrodo con un barrido lineal de potencial, a la vez que se realizan ciclos de iluminación/oscuridad en la interfase electrodo/electrolito. La iluminación del electrodo genera portadores de carga, que se mueven al perturbar con un potencial lineal, generando una fotocorriente. Cuando el potencial del electrodo alcanza el valor del potencial de inicio de la fotocorriente (E_{onset}), V_b es igual a cero y no se genera fotocorriente, por lo que el potencial antes mencionado puede aproximarse a E_{fb} [12].

1.3.3. Mediciones de capacitancia del espacio carga. La manera más común de determinar E_{fb} consiste en realizar mediciones de capacitancia del espacio carga (C_{sc}) en función del potencial del electrodo [13]. Cuando el semiconductor se encuentra en la zona de agotamiento, puede utilizarse la ecuación de Mott-Schottky para determinar E_{fb} :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N} \left(E - E_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (3)$$

donde A es el área interfacial, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, N es la concentración de átomos donadores o aceptores en el semiconductor y e es la carga fundamental. Cuando el electrodo semiconductor está en la región de agotamiento, un gráfico de $1/C_{sc}^2$ en función del potencial aplicado (E) dará una línea recta, y E_{fb} puede determinarse en $1/C_{sc}^2 = 0$. La capacitancia del espacio carga puede determinarse por mediciones de impedancia electroquímica, en esta técnica se aplica una señal de potencial sinusoidal de amplitud pequeña y se obtiene una respuesta sinusoidal en corriente con la

misma frecuencia pero desfasada con respecto al potencial. Utilizando esta técnica C_{sc} puede determinarse mediante la siguiente ecuación:

$$C_{sc} = -\frac{i}{2\pi fZ''} \quad (4)$$

donde Z'' corresponde a la parte imaginaria de la impedancia, i es la unidad imaginaria y f es la frecuencia de la señal sinusoidal.

1.4. PROPIEDADES DE LOS CALCOGENUROS Ag_3ZS_3 y $AgZS_2$

Los calcogenuros Ag_3ZS_3 ($Z = As, Sb, Bi$) se caracterizan por tener estructuras piramidales, en las cuales el elemento pnictógeno Z se encuentra enlazado covalentemente al azufre formando pirámides ZS_3 , mientras que los átomos de Ag se encuentran enlazados iónicamente al azufre formando uniones $S-Ag-S$ [14,15]. Los calcogenuros $AgZS_2$ tienen estructuras trigonales, en las que el elemento pnictógeno Z se enlaza con tres átomos de azufre, pero a diferencia de los calcogenuros Ag_3ZS_3 , las pirámides ZS_3 se encuentran compartiendo dos átomos de S , y a su vez se interconectan por los enlaces $Ag-S$ [16]. Estos semiconductores absorben luz en el espectro visible, ya que los valores de E_g están en el intervalo de 1.8 a 2.11 eV [17-21], por lo que son materiales atractivos para aplicaciones en las que se requiere absorber luz visible.

El comportamiento electroquímico del Ag_3SbS_3 se ha investigado en medio ácido, pero la inadecuada manera de preparar los electrodos ha dificultado su estudio [22]. En base a la estructura electrónica y cristalina de la serie Ag_3AsS_3 - Ag_3SbS_3 , la reactividad electroquímica de estos sólidos pudo ser comprendida, lo que llevó a entender el motivo por el cual la disolución de estos sólidos se dificulta en medios acuosos de cianuro [18]. El uso de electrodos basados en carbono, como el electrodo de pasta de carbono (CPE) y el electrodo de grafito impregnado con parafina (PIGE), han probado ser convenientes para el estudio de partículas de sólidos semiconductores [23]. El PIGE tiene la ventaja que una vez preparado, sólo es necesario inmovilizar en su superficie algunos miligramos del sólido a caracterizar y

llevarlo a la celda electroquímica para realizar mediciones electroquímicas [23]. Cuando la voltamperometría es utilizada con el PIGE, a esta técnica se le conoce como voltamperometría de micropartículas.

Recientemente se ha estudiado fotoelectroquímicamente al Ag_3SbS_3 en medio ácido, pero el comportamiento de las fotocorrientes que se han obtenido es en forma de picos y no de una respuesta convencional de un material semiconductor [24]. Lo antes mencionado ha llevado a proponer en este trabajo una metodología para estudiar adecuadamente estos calcogenuros por técnicas electroquímicas.

1.5. APLICACIONES DE LOS CALCOGENUROS Ag_3ZS_3 y AgZS_2

Recientemente se ha investigado al compuesto Ag_3SbS_3 para degradar contaminantes [25], o producir energía solar [26], al igual el compuesto AgSbS_2 se ha investigado con este último propósito [26]. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han centrado en la determinación de sus propiedades ópticas y en su fotoconductividad [27], por lo que existe muy poca información respecto a sus propiedades fotoelectroquímicas fundamentales.

La fotoestabilidad es una de las características que debe cumplir un material de electrodo utilizado en aplicaciones de conversión fotoelectroquímica, los semiconductores con band gap pequeño son propensos a la fotodescomposición, por ejemplo, los materiales como Cu_2O y los semiconductores Cu-III- Se_2 (por ejemplo, CuGaSe_2 y CuInSe_2) tienen altas eficiencias de conversión de energía solar y adecuadas posiciones de las bandas de valencia y de conducción; sin embargo, una de sus principales limitaciones es su fotodescomposición [28,29]. Una de las alternativas para superar este problema es acoplar un semiconductor con band gap pequeño que absorba dentro del espectro visible con un semiconductor con uno más estable, como por ejemplo el TiO_2 . Las nanoestructuras de TiO_2 sensibilizadas con puntos cuánticos de los calcogenuros AgZS_2 , como AgSbS_2 y AgBiS_2 , han mostrado una mejor eficiencia de conversión de energía fotovoltaica [30,31], esto sugiere la potencial utilización de estos materiales en procesos de conversión de energía solar.

Dentro de los pocos reportes encontrados respecto a las propiedades electroquímicas de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 , se ha encontrado que al evaluar la estabilidad fotoelectroquímica de nanopartículas AgSbS_2 modificados con CdS como material de fotoelectrodo para conversión de energía solar, la magnitud de la fotocorriente generada con iluminación interrumpida es estable [32]. El potencial de banda plana reportado para el calcogenuro Ag_3SbS_3 (0.1 V vs NHE a pH 2) [24], sugiere su potencial utilización como fotocátodo en procesos de conversión de energía, no obstante, se requieren de más investigaciones que relacionen su estructura electrónica y las posiciones de los bordes de las bandas de valencia y conducción con su reactividad electroquímica y su fotoestabilidad, adicionalmente dentro de los pocos estudios existentes, la mayoría se han centrado en los antimonuros de plata, y poca información existe por ejemplo de la propiedades fotoelectroquímicas de los calcogenuros AgZS_2 .

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1. HIPÓTESIS

Es posible establecer una relación entre la estructura electrónica de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 ($Z = \text{Sb}, \text{As}$ y Bi) y su reactividad electroquímica al ser iluminados con luz visible, que permita establecer su uso como fotoelectrodo en aplicaciones de conversión fotoelectroquímica de energía como la reducción de dióxido de carbono y de protones.

2.2. OBJETIVO GENERAL

Determinar la potencial aplicabilidad de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 ($Z = \text{Sb}, \text{As}$ y Bi) como fotocátodos en procesos de conversión de energía a partir de su reactividad electroquímica y los niveles de energía en la interfase.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los niveles de energía de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 .
- Determinar la estabilidad química y fotoquímica de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 .
- Evaluar la utilización de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 como materiales de electrodo para la fotoreducción de protones y la foto reducción de CO_2

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. SÍNTESIS DE LOS CALCÓGENUROS Y OBTENCIÓN DE UNA MUESTRA MINERAL

Se pesaron cantidades estequiométricas de los elementos Ag, As, Sb, Bi y S (99.999 % de pureza), con un ligero exceso de azufre (6 mg), después de realizar la mezcla se introdujeron en tubos de cuarzo previamente limpiados, y los tubos sellaron con una llama de acetileno-oxígeno en un vacío de 10^{-4} torr. Para la síntesis de los calcógenuros Ag_3ZS_3 , El calentamiento se realizó a una velocidad de 3.3 °C/min, hasta alcanzar una temperatura de 700°C, manteniendo esta temperatura por 48 h. Luego se realizó un primer enfriamiento a una velocidad de 0.8°C/min desde 700°C hasta 500°C, seguido de un segundo enfriamiento más lento desde 500°C hasta 400°C a 0.1°C/min, luego el calentamiento fue suspendido y el sólido se dejó enfriar dentro del horno.

Para la síntesis de los calcógenuros $AgZS_2$, el calentamiento se realizó a una velocidad de 1.8°C/min, manteniendo la temperatura por 24 h a la temperatura de fusión de cada uno de los elementos. Primero se mantuvo la temperatura a 120°C (p.f. del azufre), con la finalidad de realizar una pre reacción de los elementos a baja presión de vapor; en el caso del $AgBiS_2$ se calentó a la temperatura fusión del Bi (271.4°C) luego a la temperatura de ebullición del S (444.6°C) y seguidamente a la temperatura de fusión del As o Sb (630.6°C para Sb y 816.8°C para As) para los calcógenuros $AgAsS_2$ y $AgSbS_2$, y luego a la temperatura de fusión de la plata (961.8°C), manteniendo en todos los casos la temperatura constante por 24 h. Un último calentamiento paulatino se realizó a 0.76 °C/h hasta alcanzar 1000°C, para evitar una sobrepresión repentina en el tubo de cuarzo. El enfriamiento se realizó a una velocidad de 29°C/h desde 1000°C hasta 300°C, manteniendo por 24 h esta temperatura, y luego enfriando rápidamente desde 300°C hasta temperatura ambiente sumergiendo los tubos de cuarzo en agua. Esto se realizó con la finalidad de obtener las fases cúbicas estables.

Una muestra natural de la sulfosal Ag_3AsS_3 , proveniente de Chañarcillo Chile, se adquirió con la compañía minera Excalibur.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Todos los sólidos se molieron en un mortero de ágata y se hicieron pasar por un tamiz # 325 (38µm de abertura). Las partículas micrométricas pasantes se utilizaron para todas las mediciones.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

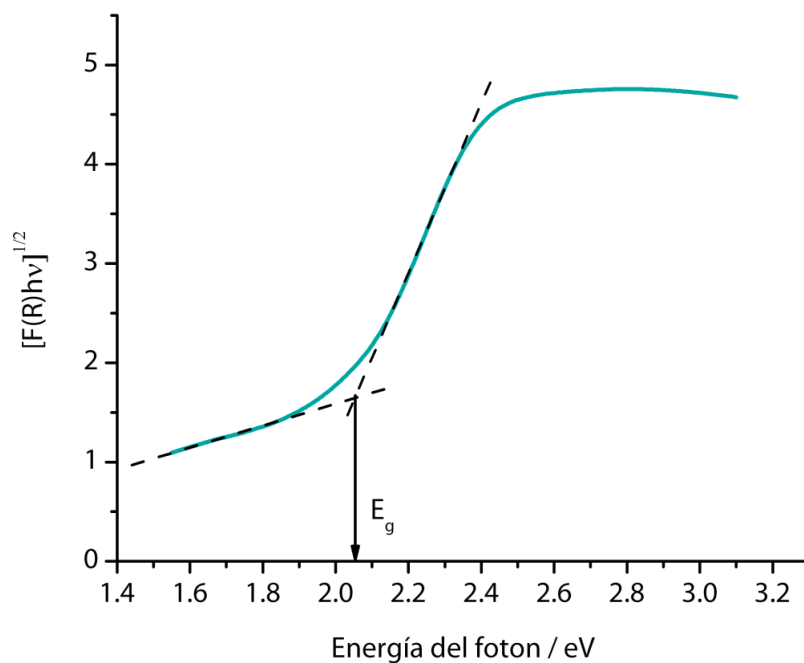
Con la finalidad de identificar las fases obtenidas, los sólidos obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X, en un difractómetro de polvo BRUKER con geometría DaVinci, radiación de CuK α 1 y un filtro de Ni. La morfología de las partículas se observó por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo acoplada con microanálisis de rayos X (FESEM-EDS). El band gap E_g de los calcogenuros se determinó mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, con un espectrofotómetro marca SHIMADZU UV 2401 PC, en un intervalo de 400 a 800 nm. La referencia de 100% de reflectancia fue BaSO $_4$ grado analítico. El E_g de todos los calcogenuros se determinó utilizando la función de Kubelka-Munk modificada $(F(R)h\nu)^n = (h\nu - E_g)$, siguiendo la metodología desarrollada por McLean para una transición indirecta permitida ($n = 1/2$), tomando la intersección entre las líneas rectas extrapoladas arriba y abajo del punto de absorción inferior como se muestra en la Figura 3 [33]. Los espectros de XPS fueron obtenidos en una plataforma SPECS PHOIBOS 150 con un analizador hemiesférico usando la radiación K α de un ánodo de Al (1486.6 eV).

3.4. PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

El electrodo de grafito impregnado con parafina fue preparado por impregnación de una barra de grafito de alta pureza (99.9995%), 5 mm de diámetro, en parafina fundida. Las muestras fueron depositadas por abrasión, presionando uniformemente el electrodo sobre una pequeña cantidad de la muestra pulverizada dispersa sobre un vidrio. Cabe resaltar que no es posible controlar la cantidad de muestra inmovilizada en el electrodo [34], sin embargo las partículas de los calcogenuros fueron tamizadas de la misma manera, y se

realizó la inmovilización de manera sistemática para obtener resultados reproducibles. Después de cada medida, la superficie del electrodo fue limpiada con papel abrasivo y pulida sobre una hoja de papel.

Figura 3. Representación gráfica del método empleado para la determinación del band gap.



3.5. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos grado analítico y agua desionizada (18.2 M). Se prepararon soluciones acuosas 1.0 M HClO_4 a pH 1.0, 2.0 y 3.0 (ajustando el pH con NaOH), además de soluciones 0.01 M y 0.1 M HClO_4 sin ajustar el pH, y una solución amortiguadora de una concentración total de fosfatos 0.2 M a pH 6.7. Las soluciones fueron burbujeadas con N_2 por 20 min o CO_2 por 1 h.

3.6. CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

Las mediciones fotoelectroquímicas se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT 302N y el software Autolab NOVA 1.11. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos,

con un electrodo de Ag/AgCl en un capilar de Luggin lleno con 3.0 M KCl como electrodo de referencia (0.207 V vs NHE), una barra de grafito de alta pureza (99.9995 %) como electrodo auxiliar, y un electrodo de grafito impregnado con parafina con partículas de los calcogenuros inmovilizadas en su extremo inferior como electrodo de trabajo. Para las mediciones fotoelectroquímicas la iluminación se suministró utilizando un LED monocromático de 2.64 eV con una intensidad de 402 lm iluminando desde la parte inferior de la celda. Con el fin de remover el oxígeno disuelto, las soluciones se burbujearon con nitrógeno de alta pureza por 20 minutos antes de iniciar cada medición. Las mediciones para determinar el potencial de banda plana se realizaron en soluciones 0.1 M HClO₄ a pH 1.0.

Con el objetivo de evaluar la estabilidad fotoquímica y fotoelectroquímica de los calcogenuros, se siguió la metodología descrita esquemáticamente en la Figura 4, la cual se describe a continuación.

Estabilidad fotoquímica

1. Las partículas del calcogenuro inmovilizadas en el electrodo fueron iluminadas con luz visible por 55 min hasta alcanzar el E_{ph} y posteriormente se apagó la luz para relajar la interfase durante 30 min.
2. Una vez realizado el procedimiento anterior se caracterizó la superficie de las partículas de los calcogenuros por voltamperometría cíclica en la oscuridad, iniciando la perturbación en dirección positiva.
3. Los resultados de esta caracterización se compararon con el comportamiento electroquímico de partículas del calcogenuro recién inmovilizadas por voltamperometría cíclica en la oscuridad, iniciando la perturbación en dirección positiva.

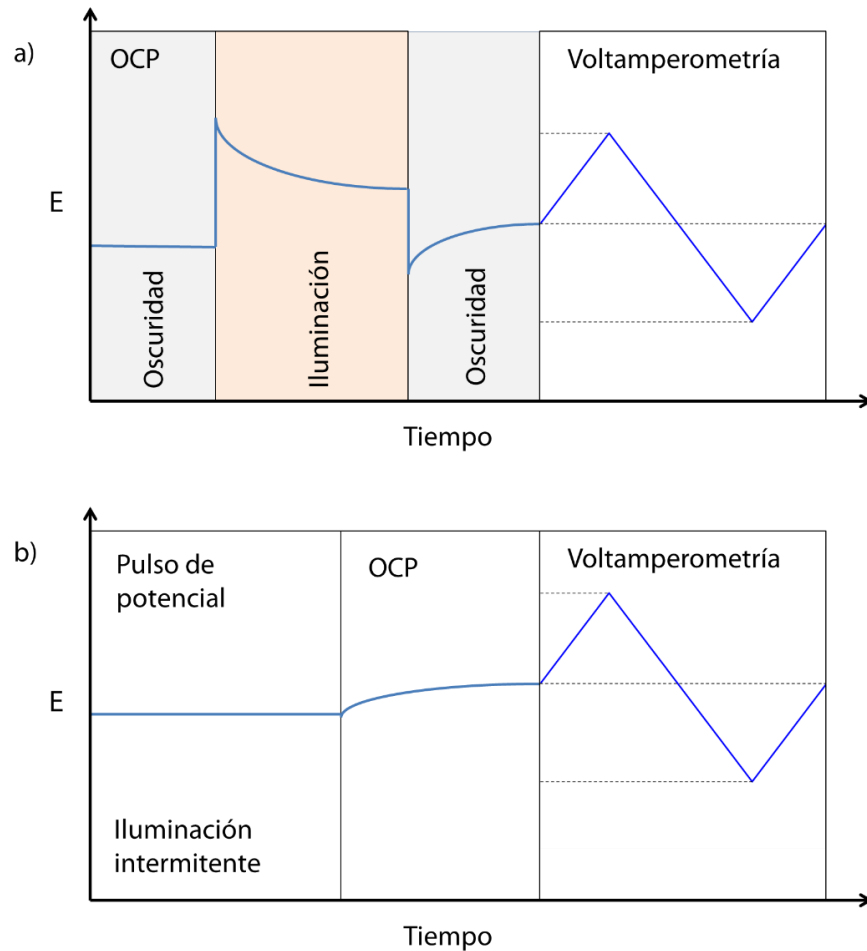
Estabilidad fotoelectroquímica

1. Las partículas del calcogenuro inmovilizadas en el electrodo fueron perturbadas aplicando un pulso de potencial constante de -0.05 V vs Ag/AgCl bajo iluminación

visible durante 250 min (4.16 h). Posteriormente se apagó la luz para relajar la interfase durante 30 min.

2. Una vez realizado el procedimiento anterior se caracterizó la superficie de las partículas de los calcogenuros por voltamperometría cíclica en la oscuridad, iniciando la perturbación en dirección positiva.
3. Los resultados de esta caracterización se compararon con el comportamiento electroquímico de partículas del calcogenuro recién inmobilizadas por voltamperometría cíclica en la oscuridad, iniciando la perturbación en dirección positiva.

Figura 4. Representación esquemática del procedimiento utilizado para la evaluación de la estabilidad a) fotoquímica y b) fotoelectroquímica de los calcogenuros estudiados.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

Con el objetivo de identificar las fases cristalinas obtenidas en los sólidos sintetizados y la muestra mineral, en la Figura 5 se muestran los difractogramas de cada uno de estos sólidos. La comparación de los perfiles de difracción obtenidos con los patrones de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction confirma la obtención de los sulfoantimoniuros de plata, pirargirita Ag_3SbS_3 y miargirita AgSbS_2 , y los sulfoarseniuros de plata, proustita Ag_3AsS_3 y smithita AgAsS_2 , así como la identificación de la muestra mineral que corresponde a proustita. Los calcogenuros sintéticos tienen un porcentaje de material amorfo (no cuantificado), el cual es apreciable por la dispersión de rayos X a ángulos de Bragg menores que 30° (2θ) que levanta la línea base, sobre todo para el Ag_3AsS_3 .

En el caso de los sulfobismuturos de plata se obtuvieron una mezcla de sólidos cristalinos al tratar de preparar a) Ag_3BiS_3 : acantita Ag_2S y eschapbachita AgBiS_2 y b) AgBiS_2 : Bi y matildita AgBiS_2 (ANEXO A). Hasta donde se sabe no existen informes de la síntesis del compuesto Ag_3BiS_3 , aunque si del compuesto AgBiS_2 . El ligero exceso de azufre agregado para mejorar la cristalización, el enfriamiento abrupto realizado al finalizar la síntesis, o ambos, pudo llevar a la segregación de otras fases cristalinas, ya que se ha informado la coprecipitación de otras fases durante la síntesis de calcogenuros que contienen un ligero exceso de azufre [35]; sin embargo, por los tiempos requeridos para realizar la síntesis y el propósito de esta tesis, sale de los alcances de este trabajo obtener los sulfobismuturos de plata originalmente propuestos. Las imágenes de electrones retrodispersados de los calcogenuros estudiados (Figura 6), confirman la formación de una sola fase. Los análisis de EDS puntuales (15 por muestra) que se presentan en la Tabla 1, muestran estequiometrías cercanas a la de los calcogenuros estudiados. La morfología de las partículas es poliédrica y los tamaños de las partículas son menores a $38 \mu\text{m}$.

Figura 5. Patrones de difracción de rayos X de a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2

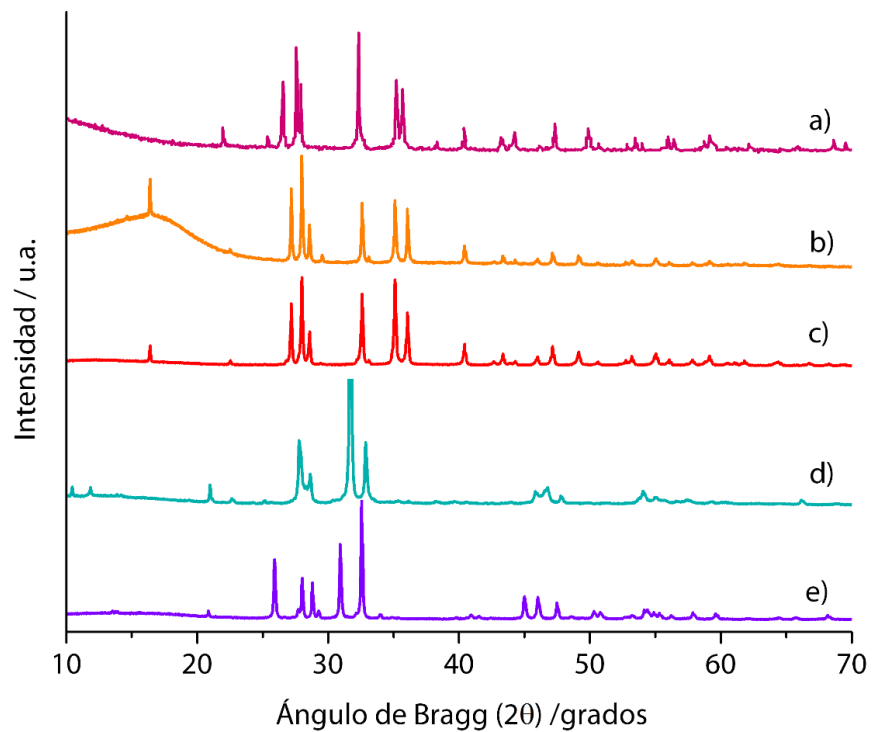


Figura 6. Imagen representativa de FESEM de los calcogenuros estudiados obtenida por electrones retrodispersados.

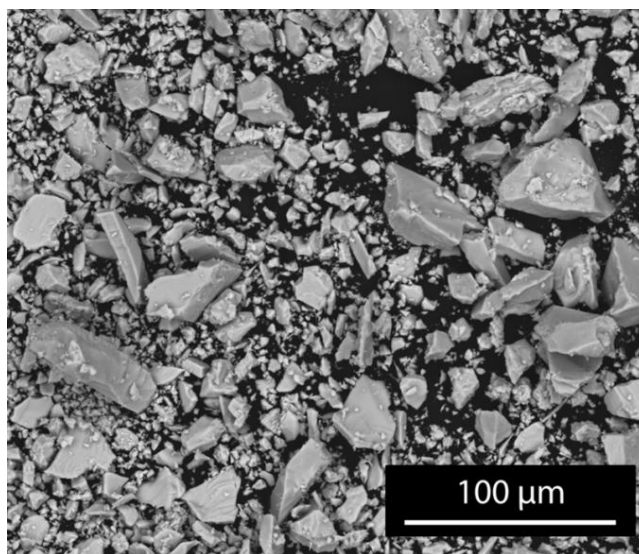


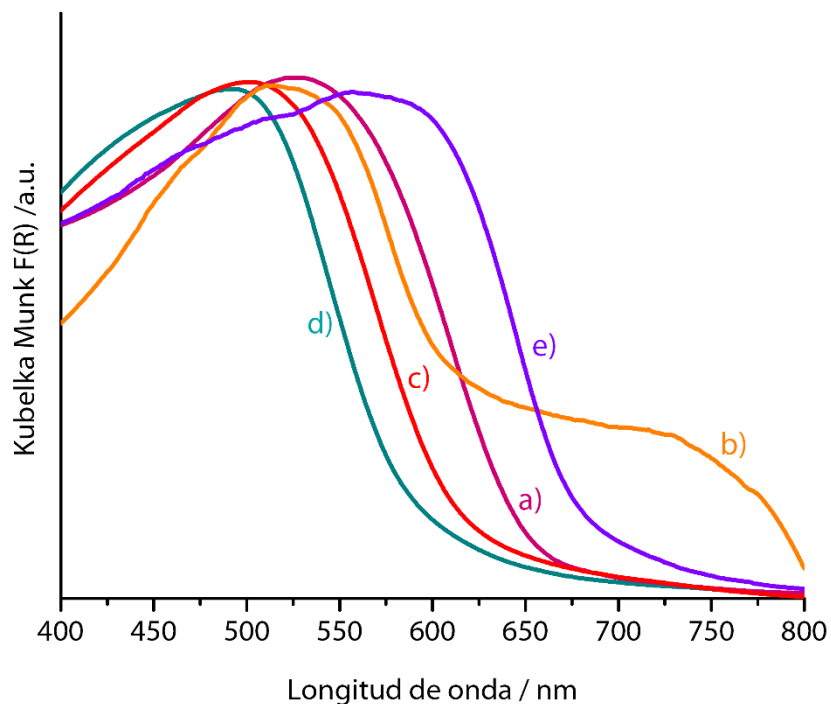
Tabla 1. Etiquetas, estequiometría, fases cristalinas identificadas y band gap de los calcogenuros estudiados.

Etiqueta	Fórmula experimental ^a	Fase cristalina	PDF No.	Band gap (eV)
Ag ₃ AsS ₃	Ag _{3.0} As _{1.0} S _{2.8}	proustita	000-77-0328	2.05
Ag ₃ SbS ₃	Ag _{3.0} Sb _{1.0} S _{2.9}	pirargirita	000-77-0329	1.90
AgAsS ₂	Ag _{1.0} As _{1.2} S _{1.8}	smithita	000-87-0707	2.08
AgSbS ₂	Ag _{1.0} Sb _{1.0} S _{1.7}	miargirita	000-19-1137	1.82
Ag ₃ AsS ₃ natural	Ag _{2.9} As _{1.0} S _{2.8}	proustita	000-77-0328	2.00

^a Determinada a partir de medidas de EDS.

Con la finalidad de determinar el band gap de los calcogenuros estudiados, se obtuvieron sus espectros de absorción a través de la función de Kubelka-Munk (Figura 7). Todos los calcogenuros absorben en el intervalo del espectro visible. Considerando una transición interbanda indirecta permitida [17-21], en la Tabla 1 se presentan los valores de E_g.

Figura 7. Espectro de absorción de: a) Ag₃SbS₃, b) Ag₃AsS₃, c) Ag₃AsS₃ natural, d) AgAsS₂ y e) AgSbS₂



En la Figura 8 se muestran los espectros de XPS obtenidos para los calcogenuros Ag_3ZS_3 . Además de los elementos que forman a los calcogenuros, en la superficie de estos sólidos está presente C y O, el primer elemento puede tener su origen en contaminación adventicia, mientras que el segundo por la formación de una pequeña cantidad de óxido durante la manipulación de la muestra. En la Tabla 2 se presentan las composiciones superficiales de los calcogenuros obtenidos por XPS. Un gran enriquecimiento de Ag se presenta en la superficie, el cual pudo haber sido ocasionado por el bombardeo de electrones que puede ocasionar la migración de iones Ag a la superficie [36], ya que se ha informado en medidas realizadas por XPS la formación de una capa de Ag_2S en muestras de Ag_3AsS_3 debido a la migración de iones Ag^+ a la superficie del material.

Figura 8. Espectros de XPS para a) Ag_3SbS_3 b) Ag_3AsS_3 y c) Ag_3AsS_3 natural.

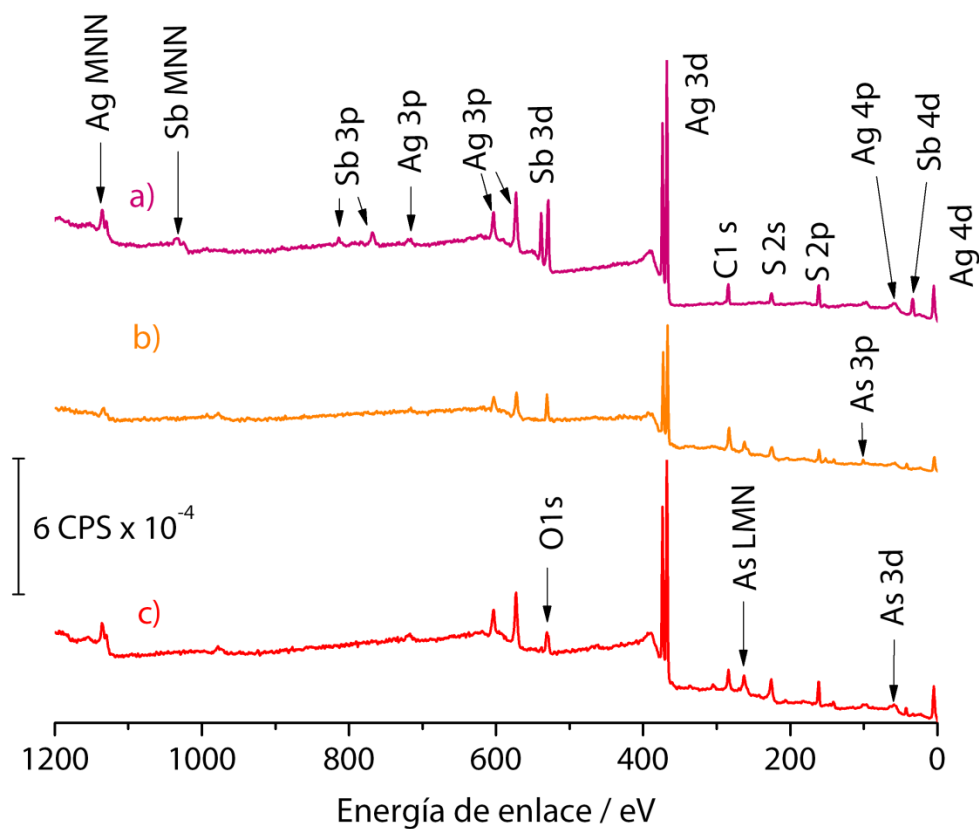


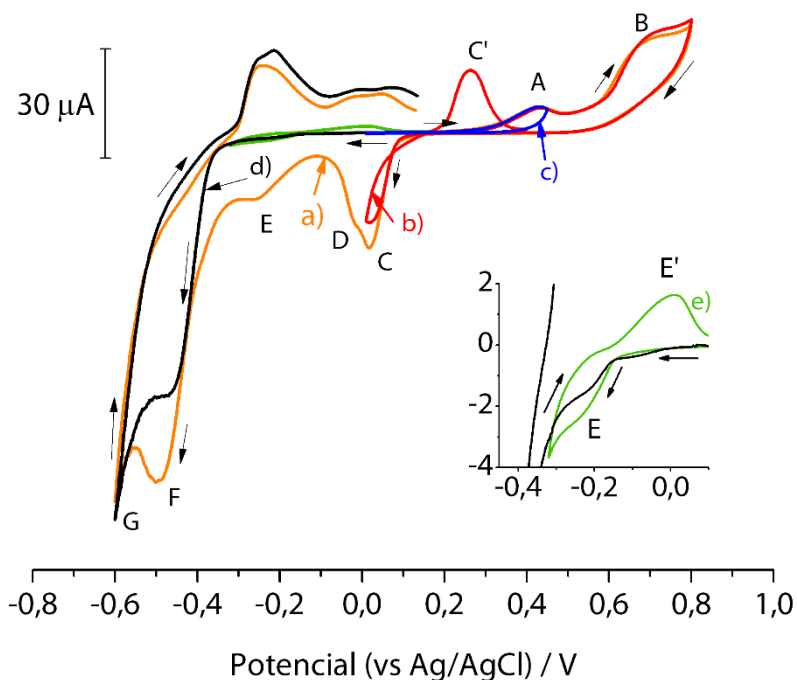
Tabla 2. Composición superficial de los calcogenuros Ag_3ZS_3 .

Elemento	% Atómico				
	Ag_3SbS_3	esperado	Ag_3AsS_3	Ag_3AsS_3 natural	esperado
Ag	67.41	42.85	88.57	89.38	42.85
As	-		3.39	3.58	14.30
Sb	27.93	14.30	-	-	
S	4.66	42.85	8.04	7.03	42.85

4.2. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN LA OSCURIDAD DE LOS CALCOGENUROS

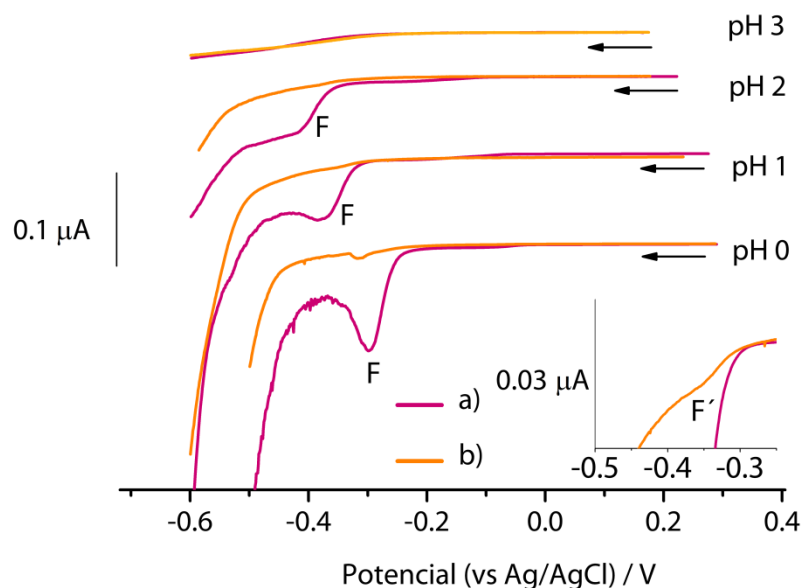
Con la finalidad de conocer los procesos de descomposición anódica y catódica, se evaluó la reactividad electroquímica de los calcogenuros en la oscuridad. En la Figura 9 se presenta el comportamiento electroquímico del Ag_3SbS_3 en una solución 0.01 M HClO_4 a diferentes potenciales de inversión, el cual es representativo de los calcogenuros aquí investigados. En el intervalo de potencial estudiado, cuando se inicia el barrido en dirección positiva, se observan los picos de oxidación A y B, los cuales son atribuidos a la oxidación de las subestructuras piramidales SbS_3 [18,36]. Después de invertir el potencial en 0.8 V (Figura 9a), en el barrido inverso se presentan los picos de reducción C-G. Con el propósito de investigar el proceso asociado al pico C, se realizó una inversión del potencial en el barrido inverso en 0.01 V (Figura 9b), para la cual se observa un comportamiento característico de la reducción de una especie metálica tras la disolución anódica de un mineral [38]. Cabe resaltar que el pico de reducción C no se presenta cuando se realiza la inversión inmediatamente después del pico de oxidación A (Figura 9c). Así, el pico C es atribuido a la reducción de Ag(I) que permanece en el sólido después de haber oxidado a los grupos piramidales, ya que en un experimento con agitación (no se muestra), el comportamiento y las corrientes obtenidas son similares. Además, la reducción de Ag(I) es confirmada por el pico de redisolución anódica C' centrado en 0.263 V.

Figura 9. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{mVs}^{-1}$) obtenidos en dirección a-c) positiva y d-e) negativa para el calcogenuro Ag_3SbS_3 en una solución 0.01M HClO_4 .



Cuando se inicia la perturbación en dirección negativa, se observan los picos de reducción E-G (Figura 9d), al invertir el potencial en -0.32 V (Figura 9e), después del pico E, se observa el correspondiente pico de oxidación E' . Debido a que la magnitud de la corriente del pico E es significativamente más pequeña que la de los demás, este es atribuido a la reducción de una pequeña cantidad de Ag(I) del Ag_3SbS_3 que se encuentra pobremente enlazada a los grupos piramidales SbS_3 debido a la terminación abrupta del sólido en la superficie [39]. Por otra parte, el pico F se asocia a la reducción de Sb(III) de los grupos piramidales, a potenciales más negativos ocurre la reacción de evolución de hidrógeno (aumento de la corriente en G). Es importante mencionar que el pico F' correspondiente a la reducción de As(III) para los calcogenuros de arsénico aquí estudiados presenta corrientes poco significativas, y sólo se presenta en medios de alta acidez (Figura 10). Esto puede deberse a que para realizarse la reacción de reducción de As(III) se requiere una mayor cantidad de protones que para la reducción de Sb(III) . El proceso en F' posiblemente involucra la formación del producto AsH_3 en fase gas [40].

Figura 10. Voltamperogramas obtenidos a 10 mVs^{-1} en 1.0 M ClO_4^- a diferentes condiciones de acidez para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 .

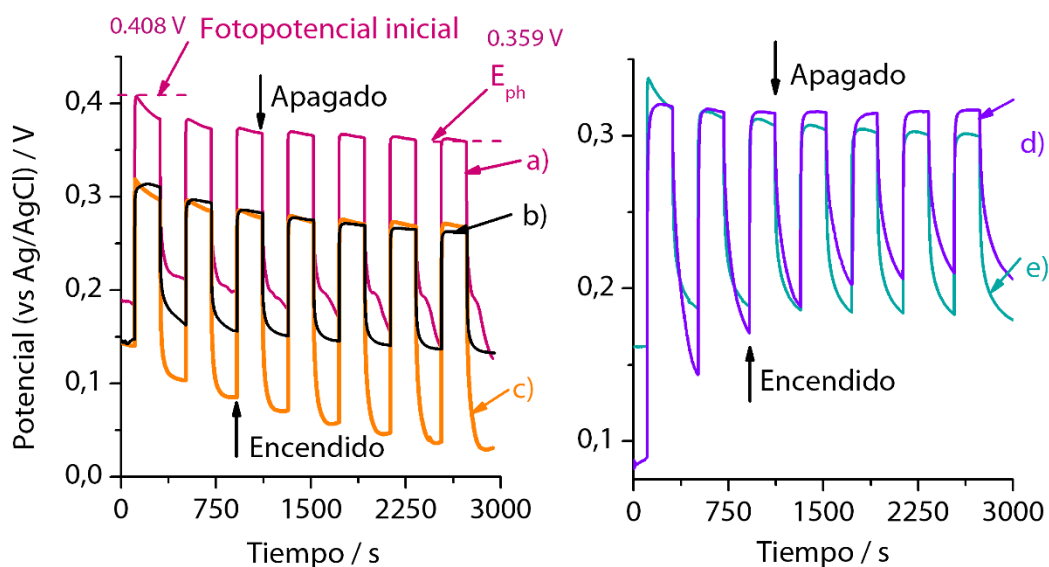


4.3. CURVAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

4.3.1. Generación de portadores de carga fotoinducidos, transporte y recombinación de huecos. Con la finalidad de obtener información acerca de la recombinación y el atrapamiento de los huecos en los calcogenuros estudiados, se determinó el tiempo de vida media de los huecos a partir de los transitorios de potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) con iluminación. En la Figura 11 se muestran los transitorios de OCP para los calcogenuros estudiados durante siete ciclos de iluminación/oscuridad obtenidos después de 30 minutos de estabilización del potencial de circuito abierto en la oscuridad. En general, al iluminar la interfase semiconductor/electrolito desde el OCP en la oscuridad, se generan pares electrón-hueco ($\text{semiconductor} + h\nu = e^-_{CB} + h^+_{VB}$) [41] y el OCP aumenta a valores más positivos debido a la acumulación de huecos; simultáneamente, los protones de la solución son reducidos por los electrones fotogenerados ($H^+ + e^- = H_{ads}$; $2H_{ads} = H_2$). Así, al iluminar la interfase los huecos cambian su energía libre desde el nivel de Fermi a un nivel de Fermi excitado (E_F^* o cuasi-nivel de Fermi), el cual se encuentra cerca

de la banda de valencia [8]; este comportamiento es característico de los semiconductores tipo p [12].

Figura 11. Transitorios del potencial de circuito abierto en una solución 0.1 M HClO₄, con siete ciclos de iluminación/oscuridad, para a) Ag₃SbS₃, b) Ag₃AsS₃ natural c) Ag₃AsS₃, d) AgSbS₂ y e) AgAsS₂.



En el caso del Ag₃SbS₃, al dejar de iluminar al calcogenuro, el potencial disminuye abruptamente para posteriormente disminuir progresivamente en tres etapas (Figura 11a). A medida que aumentan los ciclos de iluminación/oscuridad, el decaimiento por etapas del potencial es más rápido al apagar la luz. Este comportamiento podría deberse a estados superficiales que favorecen el atrapamiento de los huecos [42]. Conforme aumentan los ciclos de iluminación/oscuridad, para los calcogenuros Ag₃SbS₃, Ag₃AsS₃ y Ag₃AsS₃ natural, el OCP en la oscuridad disminuye a potenciales cada vez menos positivos en comparación con el potencial en la oscuridad al iniciar la medición. Considerando que la medición del OCP en la oscuridad es un potencial mixto, la disminución del OCP podría deberse a una fotodescomposición catódica de los calcogenuros (ver más abajo).

Conforme aumentan los ciclos de iluminación/oscuridad, al dejar de iluminar a los calcogenuros AgAsS₂ y AgSbS₂ el OCP es más positivo que el potencial en la oscuridad al

iniciar la medición (Figura 11d,e), debido a que el decaimiento de potencial en la oscuridad es cada vez más lento (Figura 12); en consecuencia, el incremento en el potencial desarrollado al encender la luz es cada vez menor para estos calcogenuros. El tiempo de vida media de los huecos (τ_n) se determinó mediante las mediciones de decaimiento del OCP de acuerdo con la ecuación (5) [42].

$$\tau_n = -\frac{k_B T}{e} \left(\frac{dE_{oc}}{dt} \right)^{-1} \quad (5)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta (295 K), t es el tiempo, e es la unidad fundamental de carga y E_{oc} corresponde al incremento en el cuasi-nivel de Fermi del semiconductor respecto al nivel de Fermi en la oscuridad.

En la (Figura 13) se muestra el tiempo de vida media de los huecos para los calcogenuros estudiados. Con excepción del AgSbS_2 , los demás calcogenuros muestran una disminución en el tiempo de vida media de los huecos en los primeros 100 s (Figura 13a-d,f). De esta manera, en el calcogenuro AgSbS_2 hay un mayor entrapamiento de los huecos con cada ciclo de iluminación/oscuridad.

4.3.2. Potencial de banda plana. Con la finalidad de determinar los niveles de energía de los calcogenuros aquí estudiados, en primer lugar se determinó el potencial de banda plana E_{fb} . Debido a una pequeña modificación estructural que experimenta la superficie de los calcogenuros durante su iluminación (ver más adelante), se determinaron dos potenciales E_{fb} , uno correspondiente al valor máximo del fotopotencial inmediatamente después de iluminar al calcogenuro, y otro cuando el fotopotencial es estacionario E_{ph} (Tabla 3), como ejemplo, en la Figura 11 se muestran los valores determinados para el calcogenuro Ag_3SbS_3 .

Figura 12. Decaimiento de potencial de circuito abierto en una solución 0.1 M HClO₄ obtenido al apagar la luz en el primer y séptimo ciclo de iluminación/oscuridad, para los calcogenuros a) Ag₃SbS₃ b) Ag₃AsS₃ c) Ag₃AsS₃ natural d) AgAsS₂ e) AgSbS₂

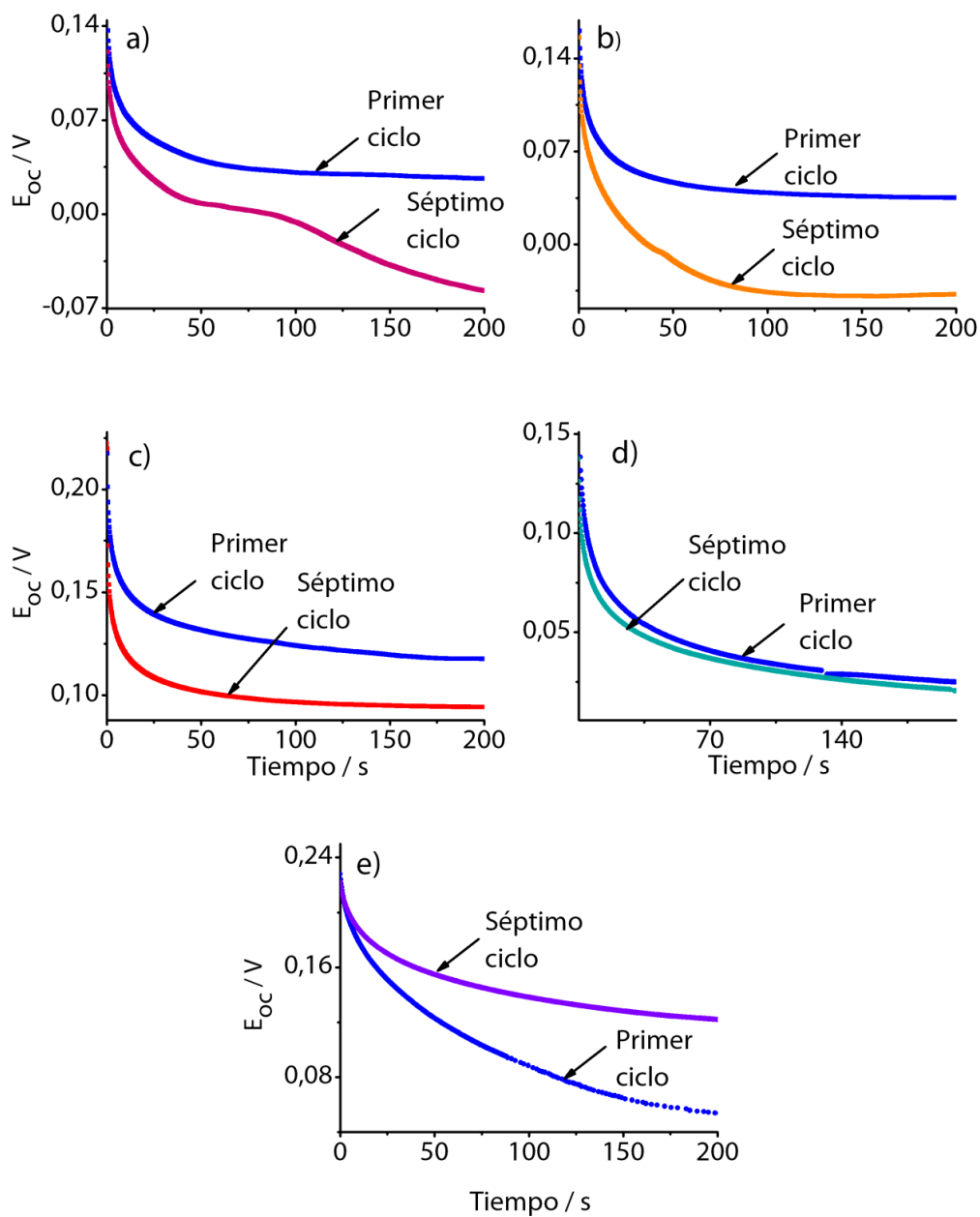


Figura 13. Tiempo de vida media de los huecos (τ_n) derivado de la ecuación (5) como una función del OCP para a) Ag_3SbS_3 b) Ag_3AsS_3 c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2 .

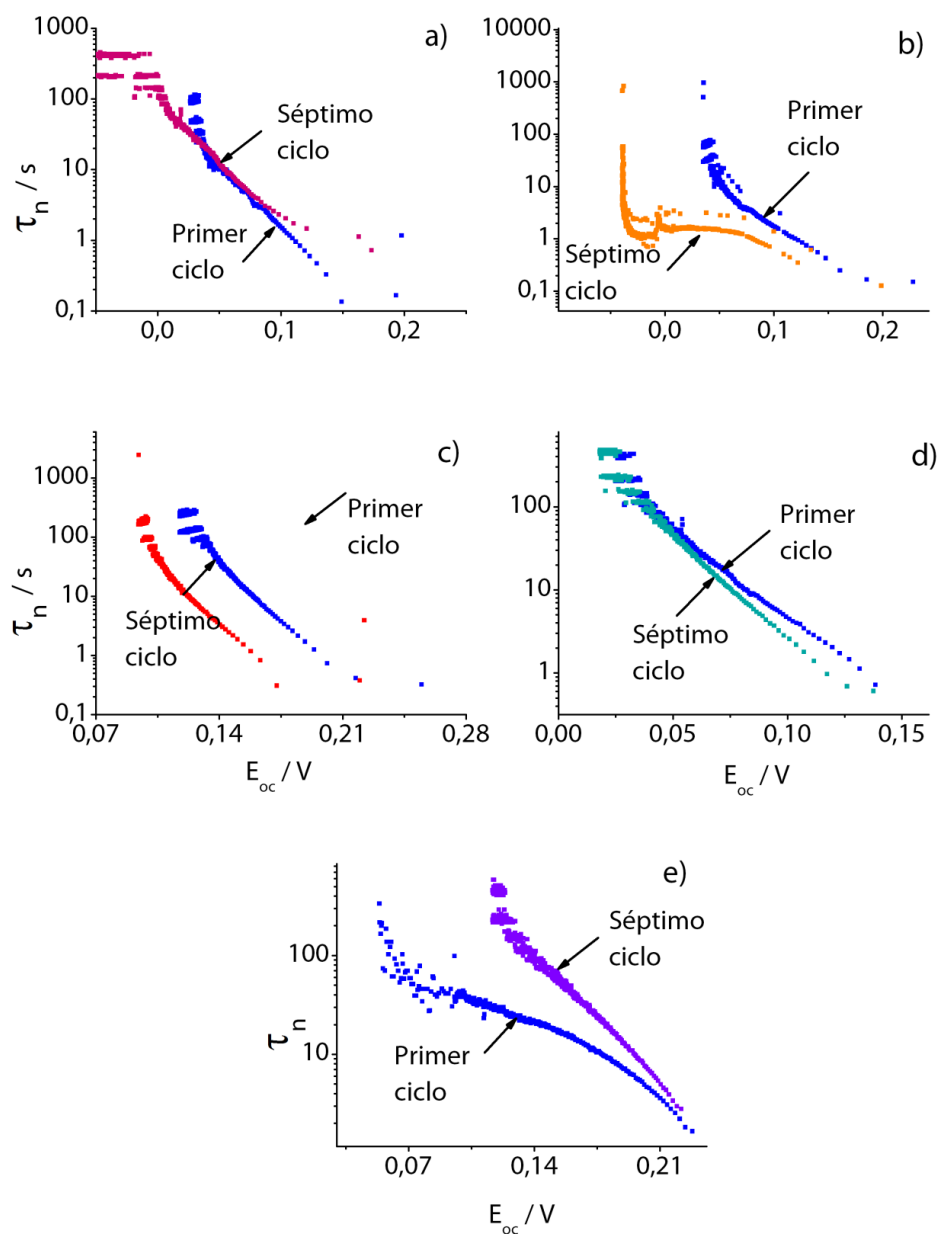


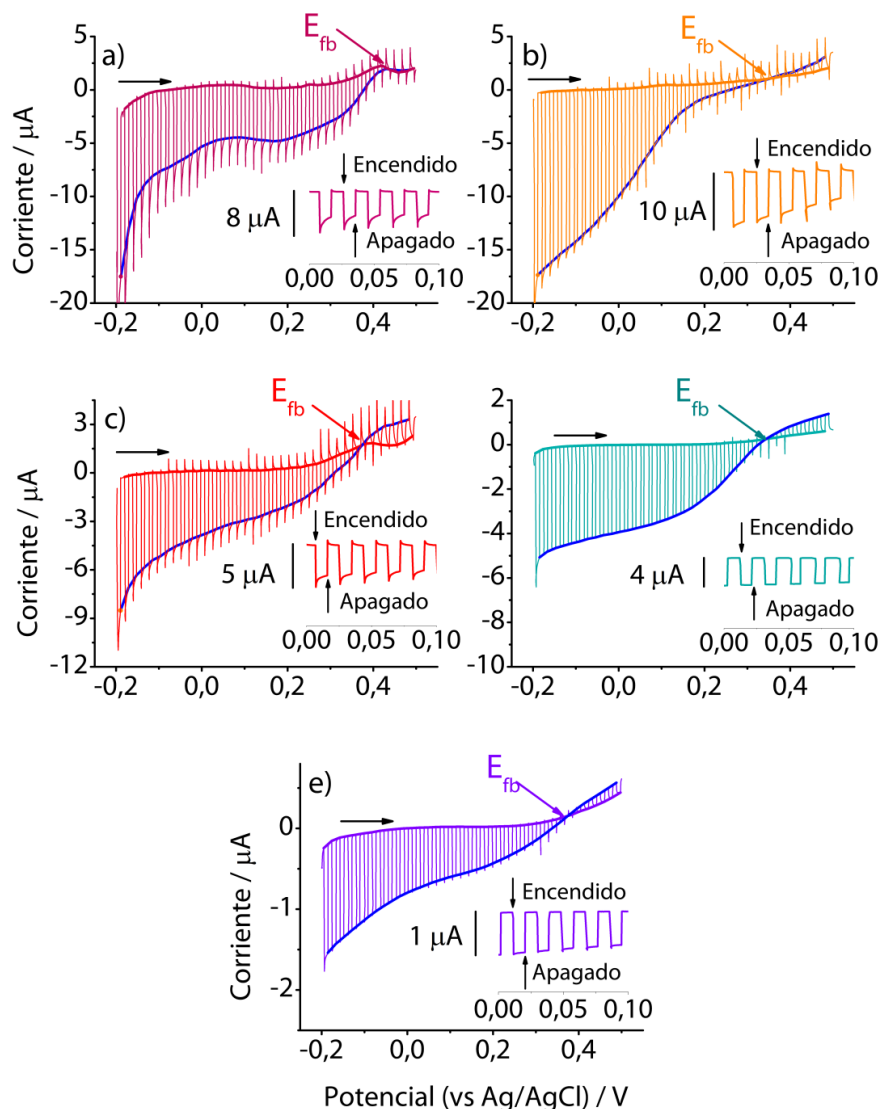
Tabla 3. Potenciales de banda plana determinados con diferentes criterios a partir de las mediciones de OCP y voltamperometría con luz interrumpida.

Material	E_{fb} vs Ag/AgCl (V)			
	OCP		Voltamperometría con luz interrumpida	
	Fotopotencial inicial	E_{ph}	E_{onset}	Fotocorriente al cuadrado
Ag_3AsS_3	0.319	0.267	0.353	0.181
Ag_3AsS_3 natural	0.314	0.263	0.375	0.330
Ag_3SbS_3	0.408	0.359	0.437	0.408
$AgAsS_2$	0.338	0.300	0.343	0.290
$AgSbS_2$	0.320	0.315	0.375	0.315

4.4. NIVELES DE ENERGÍA DE LOS CALCÓGENUROS

En la Figura 14, se muestran los voltamperogramas con iluminación interrumpida para los calcógenos estudiados, iniciando desde potenciales más negativos a E_{fb} . La fotocorriente catódica confirma la semiconductividad tipo p determinada por medidas de OCP con iluminación. A partir de estas mediciones, se determinó el E_{fb} (Tabla 3) tomando el potencial de inicio de fotocorriente, tal y como se presenta de manera esquemática en la Figura 14 [43], y a través del cuadrado de la fotocorriente Figura 15 [12]. Los valores de E_{fb} determinados con este último método son menores que los determinados mediante el potencial de inicio de fotocorriente, y a su vez, estos últimos valores son más cercanos a los determinados mediante OCP. Adicionalmente se determinó el E_{fb} con análisis de Mott-Schottky, sin embargo, el E_{fb} tiene una alta dependencia con la frecuencia (no se muestra), y los valores determinados fueron muy positivos, por lo que estos valores no son confiables para determinar E_{fb} .

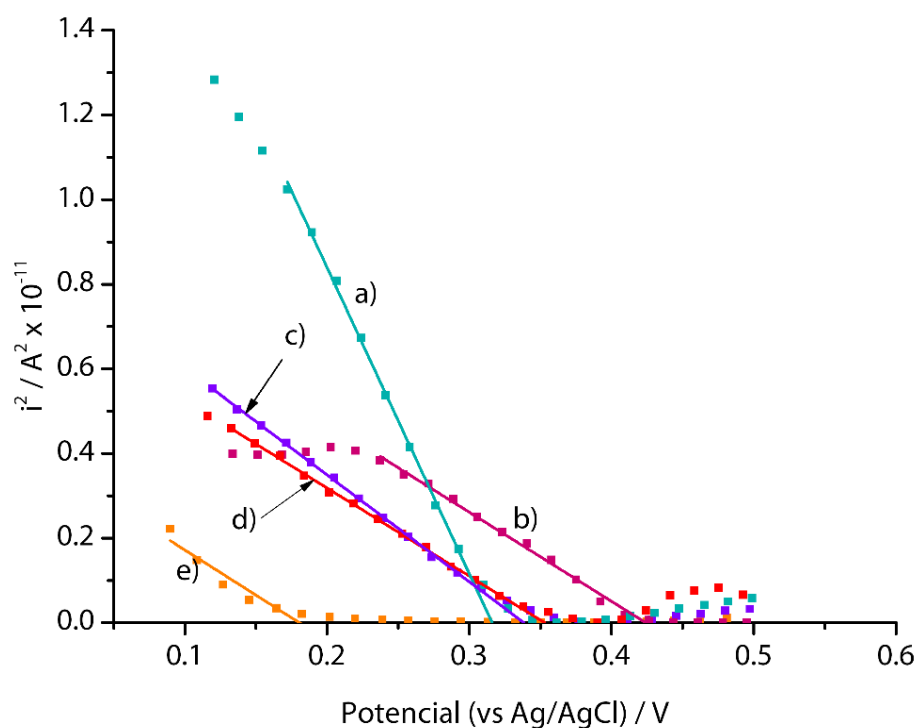
Figura 14. Voltamperogramas ($v = 1 \text{ mVs}^{-1}$) obtenidos con iluminación interrumpida (0.5 Hz) en 0.1 M HClO_4 para a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2 .



A pesar que el calcogenuro Ag_3AsS_3 natural contiene impurezas de Cu y Sb, y el calcogenuro sintético Ag_3AsS_3 no, se esperarían valores diferentes del nivel de Fermi y por lo tanto de E_{fb} ya que la posición del nivel de Fermi depende de la concentración de impurezas, sin embargo los valores de E_{fb} obtenido para ambos materiales son similares, por tanto, E_{fb} es una buena estimación del borde de la banda de valencia.

El que no se haya encontrado un cambio significativo en el E_{fb} podría explicarse porque de acuerdo a la literatura [18], tanto el Cu como el Sb se presentan como impurezas sustitucionales reemplazando a la Ag y al As, respectivamente; además, mantienen los mismo estados de oxidación la Ag(I) y el Cu(I), así como el As(III) y Sb(III).

Figura 15. Fotocorriente al cuadrado en función del potencial del electrodo para los calcogenuros a) $AgAsS_2$, b) Ag_3SbS_3 , c) $AgSbS_2$, d) Ag_3AsS_3 natural y e) Ag_3AsS_3 .

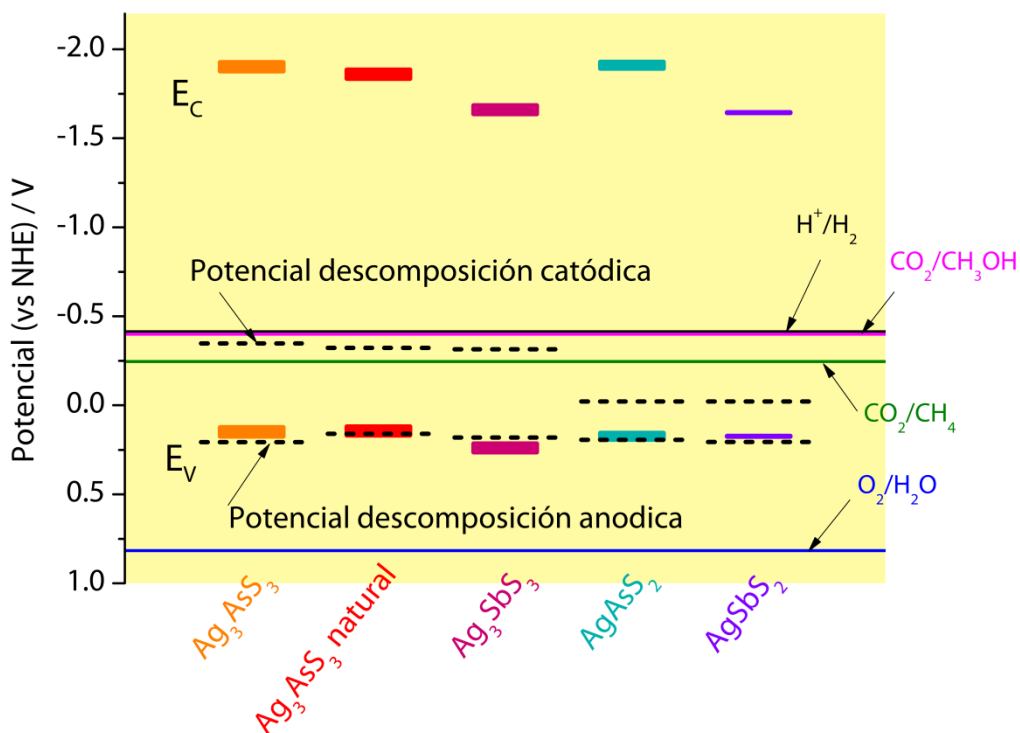


Por tanto, los niveles de energía de los calcogenuros se obtuvieron tomando E_v como E_{fb} determinado a partir de las mediciones de fotopotencial a circuito abierto, debido a las ligeras modificaciones superficiales de los calcogenuros al ser iluminados, que serán discutidas más adelante, y restando el valor de E_g para obtener E_v (ecuación 2).

En la Figura 16 se muestra el diagrama de bandas para los calcogenuros estudiados, comparados con sus correspondientes potenciales de descomposición, el potencial de descomposición anódica se determinó tomando el inicio en el incremento de corriente del pico de oxidación A_1 (Figura 9), mientras que el potencial de descomposición catódica se

tomó en el inicio del pico de reducción F para los calcogenuros de Sb (Figura 10); en el caso de los calcogenuros de As no se registraron procesos de reducción atribuidos a estos sólidos. Además, se muestran los potenciales redox estándar de los pares H^+/H_2 , CO_2/CH_3OH , CO_2/CH_4 y O_2/H_2O [44]. El borde de la banda de conducción para todos los calcogenuros es más negativo que los potenciales de reducción para el H^+ y CO_2 , lo cual indica que energéticamente es posible la foto-reducción de estas especies sobre fotocátodos a base de los calcogenuros aquí investigados.

Figura 16. Diagrama de bandas de los calcogenuros Ag_3AsS_3 , Ag_3AsS_3 natural, Ag_3SbS_3 , $AgAsS_2$ y $AgSbS_2$, en comparación con los potenciales redox para la descomposición del agua y la reducción de CO_2 a pH 7.0. El ancho de la posición de E_c y E_v corresponde al E_{fb} tomado inmediatamente después de iluminar al calcogenuro y después de estabilizado el potencial de circuito abierto.

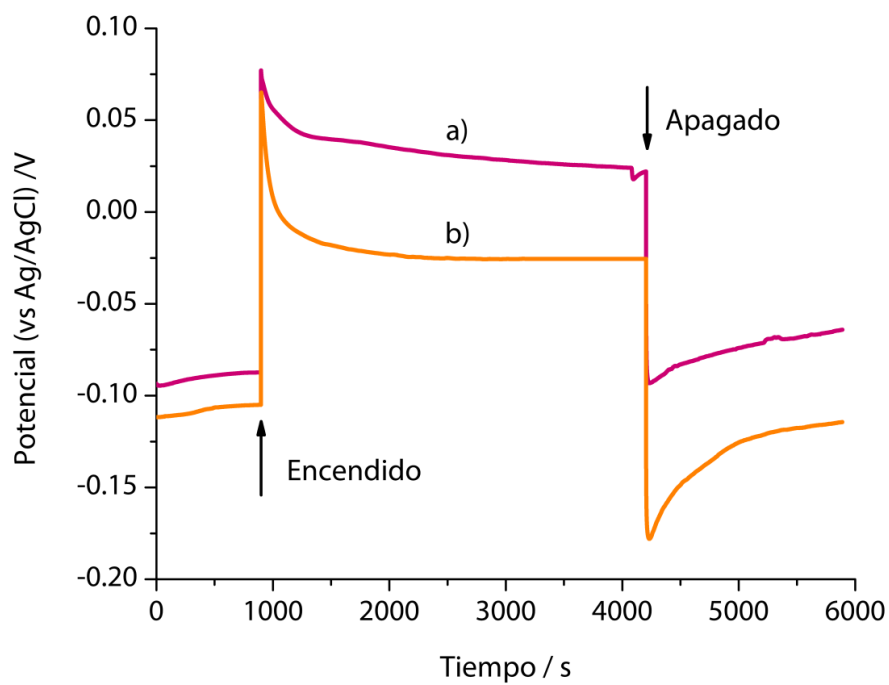


Por otra parte, el potencial de evolución de oxígeno (O_2/H_2O), es más positivo que el borde de la banda de valencia de los calcogenuros, lo cual indica que podrían presentar inestabilidad anódica [45], ya que la energía de los huecos al ser poco oxidante podrían oxidar al material de electrodo [46].

4.5. ESTABILIDAD DE LOS CALCOGENUROS BAJO IRRADIACIÓN VISIBLE

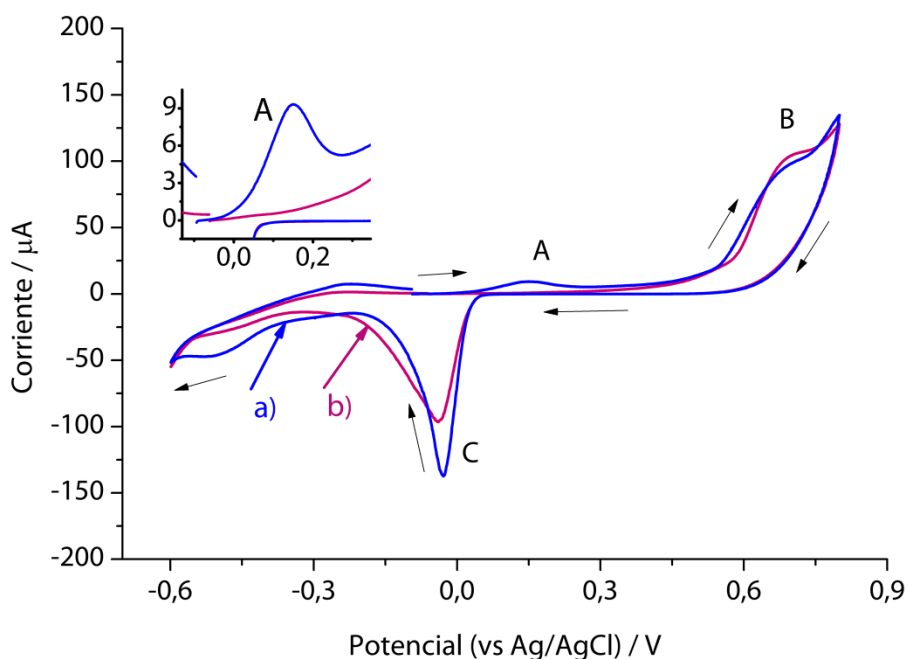
En la Figura 17 se presentan las mediciones de OCP en función del tiempo para Ag_3SbS_3 y Ag_3AsS_3 realizadas en una solución amortiguadora de pH, para evitar la descomposición de los calcogenuros por efecto del pH [47]. En la Figura 18 se muestra el comportamiento electroquímico del Ag_3SbS_3 tras su iluminación a circuito abierto, en comparación con el comportamiento electroquímico del calcogenuro prístino. Se observa la supresión del pico A, el cual fue atribuido a una pequeña oxidación de las estructuras piramidales en la superficie del Ag_3SbS_3 .

Figura 17. Evolución del potencial de circuito abierto en una solución buffer de concentración total de fosfatos 0.2 M a pH 6.7, obtenido encendiendo y apagando la luz para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 y b) Ag_3AsS_3 .



La pequeña modificación en la reactividad del Ag_3SbS_3 se atribuye a la oxidación por los huecos fotogenerados de algunos sitios activos en los grupos piramidales superficiales SbS_3 , debido a que el poder oxidante de los huecos ($E = 0.18\text{V vs Ag/AgCl}$) no es suficiente para oxidar al agua, y a la relajación de la estructura en la interfase, un potencial $E < 0.18\text{ V vs Ag/AgCl}$ permite la oxidación de los iones sulfuro que forman los grupos piramidales.

Figura 18. Voltamperogramas cíclicos ($v = 10\text{ mVs}^{-1}$) en una solución buffer de concentración total de fosfatos 0.2M a $\text{pH } 6.7$, obtenidos para Ag_3SbS_3 a) prístino y b) luego de iluminarlo a circuito abierto por 55 min .



En lo que respecta a la estabilidad fotoelectroquímica, en la Figura 19 se muestran los transitorios de corriente obtenidos al imponer un potencial de $-0.050\text{ V vs Ag/AgCl}$, aplicando ciclos de iluminación/oscuridad cada 40 segundos por una hora, seguido de tres ciclos consecutivos de oscuridad por 100 segundos e iluminación por una hora. Se observa que la fotocorriente se mantiene constante o aumenta ligeramente para todos los calcogenuros, excepto para el Ag_3AsS_3 , para el cual la fotocorriente disminuye en el tiempo. Esto último posiblemente se debe a que el calcogenuro Ag_3AsS_3 contiene una mayor cantidad de material amorfo, y los defectos pueden actuar como centros de recombinación.

El aumento en la fotocorriente también podría deberse a un incremento en el área en la superficie del calcogenuro por la transformación experimentada; sin embargo, sale de los alcances de este trabajo profundizar más en este tema.

Es importante aclarar que debido a que la cantidad de calcogenuro inmovilizado no puede controlarse, las fotocorrientes no necesariamente reflejan la eficiencia de conversión de energía; aunque también debe precisarse que el trabajo experimental fue sistemático, por lo que las fotocorrientes obtenidas pueden dar una idea cualitativa sobre la actividad fotoelectroquímica de cada uno de los calcogenuros aquí estudiados.

4.6. EVALUACIÓN DE LA FOTOREDUCCIÓN DE CO₂

En la Figura 21 se muestran los voltamperogramas con luz interrumpida para los calcogenuros estudiados en una solución saturada con CO₂, en comparación con los voltamperogramas obtenidos con una solución burbujeada con N₂. En general los calcogenuros Ag₃ZS₃ muestran una mayor fotocorriente en la solución con CO₂, lo que muestra la reducción del CO₂ disuelto. Por otro lado, aunque el borde de la banda de conducción de los calcogenuros AgZS₂ es más negativo que los potenciales de reducción de CO₂, estos materiales no muestran una diferencia significativa en la fotocorriente desarrollada al burbujear CO₂, debido posiblemente a estados superficiales o entrapamiento de electrones en estos materiales, o a que los calcogenuros AgZS₂ tienen una mayor selectividad para reducir protones, mientras que los calcogenuros Ag₃ZS₃ para reducir CO₂ dada la diferente estructura cristalina en la superficie de estos sólidos. Sin embargo, estudios computacionales podrían ser necesarios para demostrar lo anterior, por lo que sale de los alcances de este trabajo demostrarlo.

Figura 20. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución 0.1 M HClO_4 y luego de la aplicación de un potencial de -50 mV vs Ag/AgCl y diferentes ciclos de iluminación y oscuridad por 4 h (curvas en azul) para a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) Ag_3AsS_3 natural, d) AgAsS_2 y e) AgSbS_2

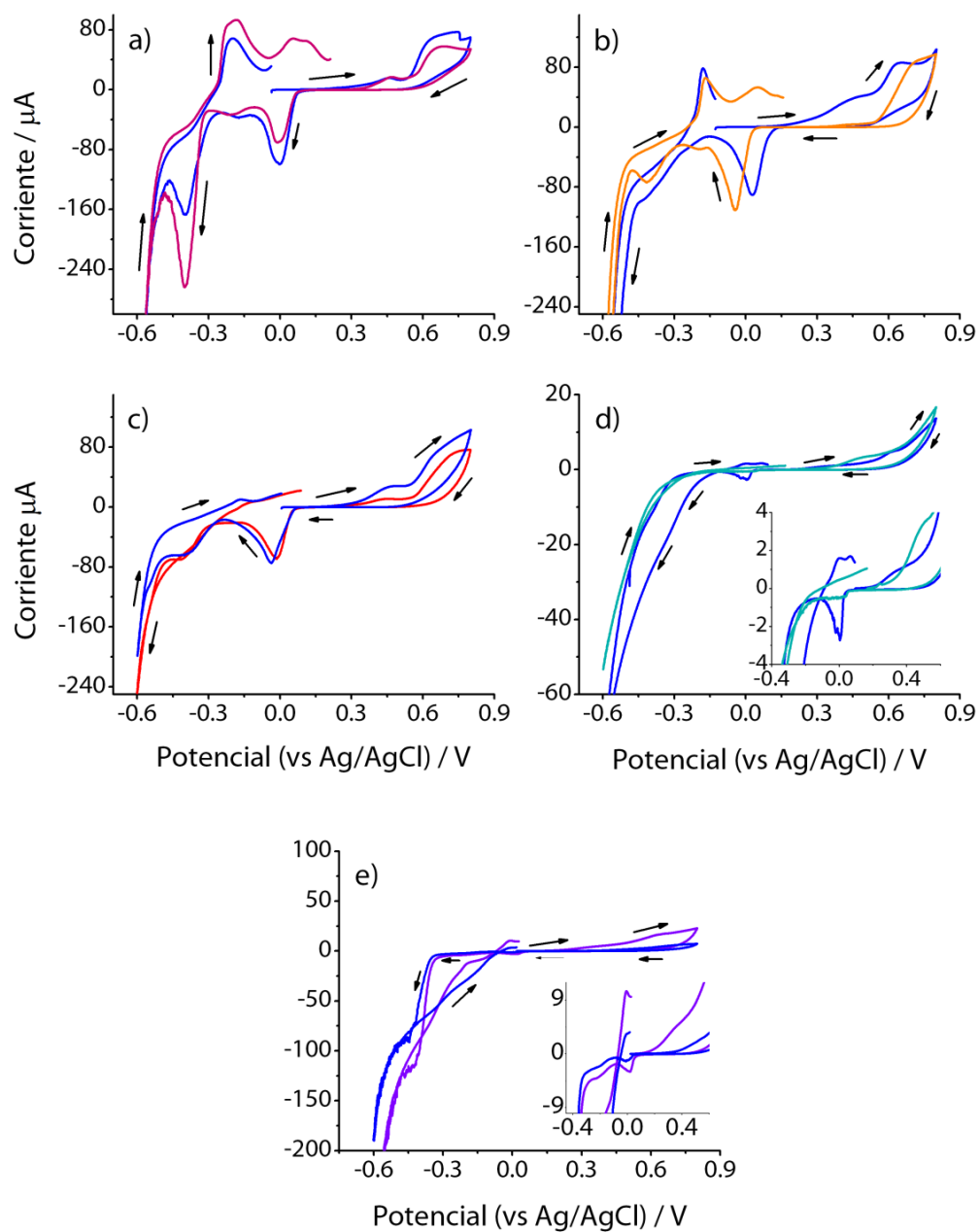
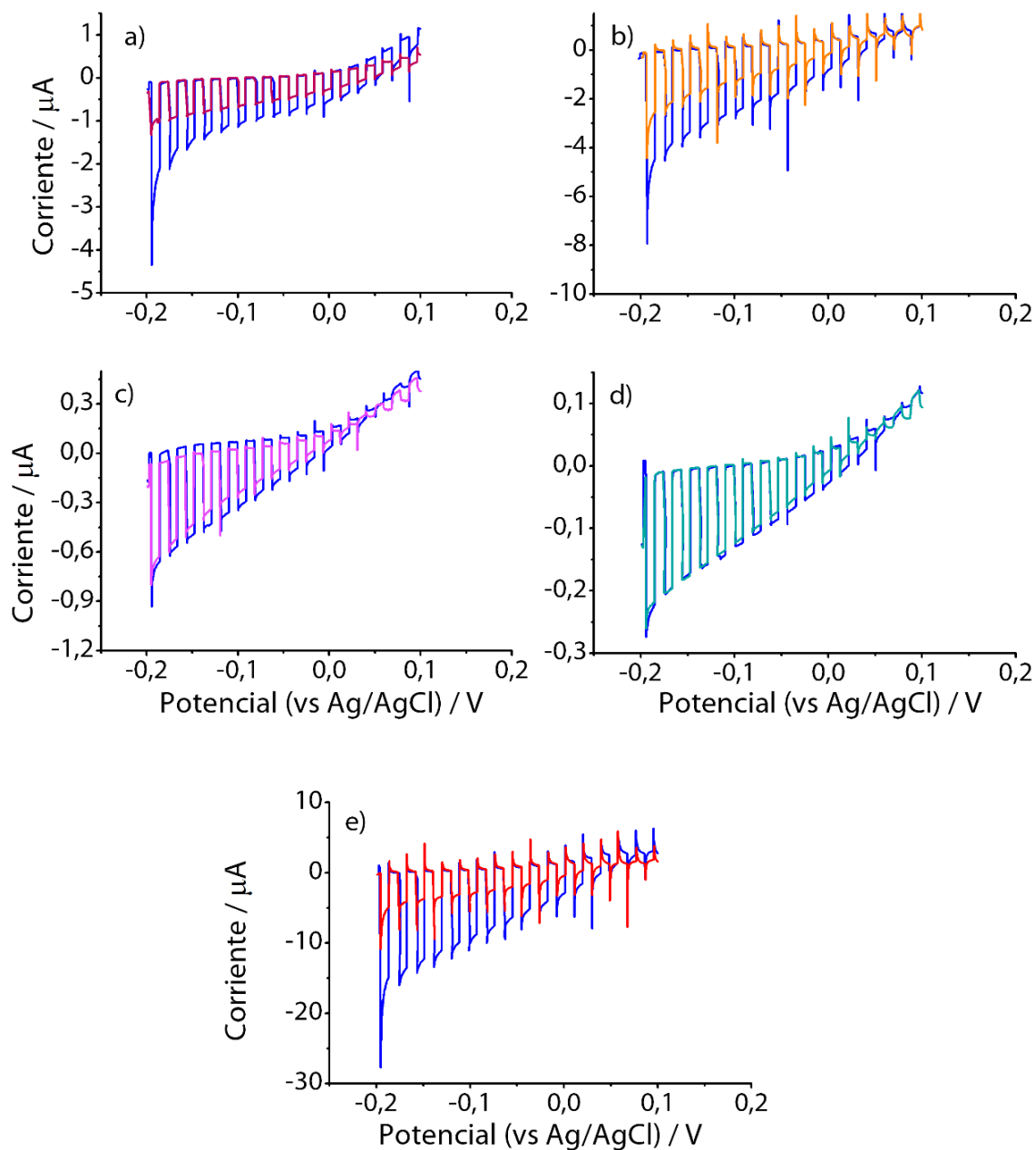


Figura 21. Voltamperogramas con luz interrumpida en una solución buffer de fosfatos a pH 6.7, obtenidas tras burbujear CO_2 (curvas azules) y N_2 , para los calcogenuros a) Ag_3SbS_3 , b) Ag_3AsS_3 , c) AgSbS_2 , d) AgAsS_2 y e) Ag_3AsS_3 natural.



5. CONCLUSIONES

Con el propósito de realizar medidas fotoelectroquímicas con cantidades pequeñas de semiconductores sintetizados por el método de estado sólido, se desarrolló una metodología alternativa para determinar electroquímicamente las propiedades semiconductoras de partículas micrométricas y sus posibles aplicaciones, utilizando un electrodo de grafito impregnado con parafina e iluminación suministrada por la parte inferior. Esto abre varias posibilidades para evaluar nuevos materiales sintetizados en cantidades pequeñas.

Con el objetivo de determinar la potencial aplicabilidad de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 ($\text{Z} = \text{As}$ o Sb) como fotocátodos en procesos de conversión de energía, se determinó que el borde de la banda de conducción de los calcogenuros Ag_3ZS_3 y AgZS_2 es más reductor que los potenciales de reducción del CO_2 y H^+ , por lo que estos semiconductores tipo p pueden ser útiles para la producción de combustibles solares; sin embargo, los huecos son menos oxidantes que la reacción de evolución de oxígeno, por lo que estos compuestos presentan una ligera modificación al iluminarlos no obstante al aplicar un potencial su estabilidad fotoelectroquímica es mayor.

De acuerdo a la magnitud de la fotocorriente desarrollada al burbujear CO_2 en la solución, los compuestos Ag_3AsS_3 y Ag_3SbS_3 pueden ser usados como materiales de electrodo para la fotoreducción de CO_2 , mientras que los calcogenuros AgAsS_2 y AgSbS_2 son buenos catalizadores de la reacción de evolución de hidrógeno.

6. RECOMENDACIONES

Debido a la dependencia con la frecuencia del potencial de banda plana en los análisis de Mott-Schottky, se recomienda realizar ajustes a un circuito equivalente que represente más adecuadamente las características de la interfase semiconductor/electrolito y de esta manera obtener mejores estimaciones de la capacitancia del espacio carga y del potencial de banda plana.

Una vez sintetizados los calcogenuros por el método de estado sólido, se sugiere molerlos y volver a sellar en la ampolla de cuarzo al vacío para someter al calcogenuro a un tratamiento térmico posterior para mejorar su cristalinidad.

Realizar estudios computacionales de la adsorción de hidrógeno y dióxido de carbono sobre la superficie de los calcogenuros aquí estudiados, para elucidar si esto influye en la reactividad fotoelectroquímica para reducir protones y CO_2 .

Explorar otras posibilidades de síntesis para obtener los sulfobismuturos Ag_3BiS_3 y AgBiS_2 .

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] *Photoelectrochemical solar fuel production: From basic principles to advanced devices*. Giménez, Sixto, Bisquert, Juan (Eds.) Suiza: Springer, 2016.
- [2] H. Gerischer, "The principles of photoelectrochemical energy conversion" in *photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion*, Boston: Springer, 1981, pp. 199–261.
- [3] A. J. Nozik, "Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion" *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 189–222, Oct. 1978.
- [4] A. J. Nozik and R. Memming, "Physical chemistry of semiconductor–liquid interfaces" *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 31, pp. 13061–13078, 1996.
- [5] K. Antoine, "Fermi level, work function and vacuum level," *Mater. Horizons*, vol. 1, no. 1, p. 96, 2015.
- [6] A. J. Bard and L. R. Faulkner "Electrochemical methods, fundamentals and applications" *John Wiley and Sons, Inc, Second Edition*, 745-760, 2002.
- [7] W. P. Gomes and F. Cardon, "Electron energy levels in semiconductor electrochemistry" *Prog. Surf. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 155–215, 1982.
- [8] H. Gerischer, "The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry" *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 11–12, pp. 1677–1699, 1990.
- [9] Y. Xu and M. A. A. Schoonen, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals" *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 3–4, pp. 543–556, 2000.
- [10] G. Zhang, D. Monllor-Satoca, and W. Choi, "Band energy levels and compositions of CdS-based solid solution and their relation with photocatalytic activities" *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 7, p. 1790, 2013.
- [11] R. Beranek, "(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂ -based nanomaterials" *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2011, no. lv, pp. 1–20, 2011.
- [12] Z. Chen *et al.*, "Flat-band potential techniques" in *Springer Briefs in Energy*, Nueva York: Springer New York, 2013, pp. 63–85.
- [13] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation" *J. Chem. Educ.*, vol. 84, no. 4, p. 685, 2007.

- [14] Y. Moëlo *et al.*, "Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt sub-committee of the IMA commission on ore mineralogy" *Eur. J. Mineral.*, vol. 20, no. 1, pp. 7–62, Feb. 2008.
- [15] K. A. Schönau and S. A. T. Redfern, "High-temperature phase transitions, dielectric relaxation, and ionic mobility of proustite, Ag_3AsS_3 , and pyrargyrite, Ag_3SbS_3 " *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, p. 7415, 2002.
- [16] C. R. Knowles, "A redetermination of the structure of miargyrite, AgSbS_2 " *Acta Crystallogr.*, vol. 17, no. 7, pp. 847–851, 1964.
- [17] S. I. Boldish and W. B. White, "Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals" *Am. Mineral.*, vol. 83, no. 7–8, pp. 865–871, 1998.
- [18] A. M. Meléndez, R. Arroyo, and I. González, "On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects" *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2879–2886, 2010.
- [19] M. Ohto, M. Itoh, and K. Tanaka, "Optical and electrical properties of Ag-As-S glasses" *J. Appl. Phys.*, vol. 77, no. 3, p. 1034, 1995.
- [20] A. M. Ibrahim, "Optical properties of ternary AgSbS_2 thin films" *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, no. 29, pp. 5931–5938, 1995.
- [21] M. Lawal, A. Radzi, and M. A. T. Isah, "Optical properties; photovoltaic; density functional theory" vol. 2014, pp. 1–15, 2014.
- [22] R. M. Luna Sánchez and I. Gonzalez, "Electrochemical behavior of the oxidation and reduction processes for pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in acidic media" *ECS Trans.*, vol. 2, no. 3, pp. 155–162, 2006.
- [23] T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, and F. Scholz, "Electrochemical analysis of solids. a review" *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, vol. 67, no. 2, pp. 163–208, 2002.
- [24] S. Parajuli, P. Chhetri, K. K. Barakoti, W. L. Stephenson, and M. A. Alpuche-Aviles, "Photoelectrochemical study of pyrargyrite in acid media" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. H179–H185, 2015.
- [25] M. Gusain, P. Rawat, and R. Nagarajan, "Soft chemical synthesis of Ag_3SbS_3 with efficient and recyclable visible light photocatalytic properties" *Mater. Res. Bull.*, vol. 60, pp. 872–875, 2014.
- [26] T. Daniel, J. Henry, K. Mohanraj, and G. Sivakumar, " AgSbS_2 and Ag_3SbS_3 absorber materials for photovoltaic applications" *Mater. Chem. Phys.*, vol. 181, pp. 3–9, 2016.

- [27] A. Gagor, A. Pawłowski, and A. Pietraszko, "Silver transfer in proustite at high temperatures: conductivity and single-crystal x-ray studies" *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 3, pp. 451–456, 2009.
- [28] S. Das and W. M. a. Wan Daud, "A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion" *RSC Adv.*, vol. 4, no. 40, p. 20856, 2014.
- [29] D. H. Won, J. Chung, S. H. Park, E.-H. Kim, and S. I. Woo, "Photoelectrochemical production of useful fuels from carbon dioxide on a polypyrrole-coated p-ZnTe photocathode under visible light irradiation" *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 3, pp. 1089–1095, 2015.
- [30] S. Zhou *et al.*, "Preparation and photovoltaic properties of ternary AgBiS₂ quantum dots sensitized TiO₂ nanorods photoanodes by electrochemical atomic layer deposition" *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 3, pp. D63–D67, 2016.
- [31] Y.-R. Ho and M.-W. Lee, "AgSbS₂ semiconductor-sensitized solar cells" *Electrochem. commun.*, vol. 26, no. 1, pp. 48–51, 2013.
- [32] B. Zhou, M. Li, Y. Wu, C. Yang, W.-H. Zhang, and C. Li, "Monodisperse AgSbS₂ nanocrystals: size-control strategy, large-scale synthesis, and photoelectrochemistry" *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 31, pp. 11143–11151, 2015.
- [33] M. Nowak, B. Kauch, and P. Szperlich, "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy" *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 80, no. 4, p. 46107, 2009.
- [34] F. Scholz, B. Lange, "Abrasive stripping voltammetry - An electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability," *Trends Anal. Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 359–367, 1992.
- [35] G. W. Roland and R. G. Seidensticker, "A coprecipitation mechanism to explain Ag₇AsS₆ inclusions in proustite (Ag₃AsS₃) crystals" *J. Cryst. Growth*, vol. 10, no. 3, pp. 213–217, 1971.
- [36] K. V. Shcherbin, S. G. Odoulov, B. Sugg, D. Hartmann, M. Neumann, and R. A. Rupp, "Origin of near-infrared optical damage on proustite surfaces" *Philos. Mag. Part B*, vol. 77, no. 3, pp. 859–870, 1998.
- [37] R. L. Paul, M. J. Nicol, J. W. Diggle, and A. P. Saunders, "The electrochemical behaviour of galena (lead sulphide) - I. anodic dissolution" *Electrochim. Acta*, vol. 23, no. 7, pp. 625–633, 1978.

- [38] A. M. Meléndez, I. González, and R. Arroyo, "Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution" *ECS Trans.*, vol. 36, no. 1, p. 39, 2011.
- [39] K. M. Rosso, "Sulfide mineral surfaces" *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 61, no. 1, pp. 505–556, 2006.
- [40] S. Zhang, B. Meyer, G. H. Moh, and F. Scholz, "Development of analytical procedures based on abrasive stripping coulometry and voltammetry for solid state phase microanalysis of natural and synthetic tin-, arsenic-, and antimony-bearing sulfosalts and sulfides of thallium, tin, lead, and silver" *Electroanalysis*, vol. 7, no. 4, pp. 319–328, 1995.
- [41] A. J. Bard, "Design of semiconductor photoelectrochemical systems for solar energy conversion," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, no. 2, pp. 172–177, 1982.
- [42] A. Zaban, M. Greenshtein, and J. Bisquert, "Determination of the electron lifetime in nanocrystalline dye solar cells by open-circuit voltage decay measurements" *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 8, pp. 859–864, 2003.
- [43] M. F. Finlayson *et al.*, "Determination of flat-band position of cadmium sulfide crystals, films, and powders by photocurrent and impedance techniques, photoredox reaction mediated by intragap states" *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 26, pp. 5676–5681, 1985.
- [44] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂" *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 541–569, 2012.
- [45] H. Gerischer, "On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition" *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 133–143, 1977.
- [46] H. Gerischer, "Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes" *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, p. 1422, 1978.
- [47] A. M. Meléndez, "Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag₃AsS₃ (proustita) y Ag₃SbS₃ (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata" Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.

BIBLIOGRAFÍA

A. J. Nozik, "Photoelectrochemistry: applications to solar energy conversion" *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 1, pp. 189–222, Oct. 1978.

A. M. Meléndez, "Estudio fisicoquímico de las sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata" Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.

A. M. Meléndez, I. González, and R. Arroyo, "Electrochemical aspects of silver sulfosalts dissolution in acid thiourea solution" *ECS Trans.*, vol. 36, no. 1, p. 39, 2011.

A. M. Meléndez, R. Arroyo, and I. González, "On the reactivity of sulfosalts in cyanide aqueous media: structural, bonding and electronic aspects" *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 13, pp. 2879–2886, 2010.

B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, and C. P. Kubiak, "Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO_2 " *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 63, no. 1, pp. 541–569, 2012.

B. Zhou, M. Li, Y. Wu, C. Yang, W.-H. Zhang, and C. Li, "Monodisperse AgSbS_2 nanocrystals: size-control strategy, large-scale synthesis, and photoelectrochemistry" *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 31, pp. 11143–11151, 2015.

F. Scholz, B. Lange, "Abrasive stripping voltammetry - An electrochemical solid state spectroscopy of wide applicability," *Trends Anal. Chem.*, vol. 11, no. 10, pp. 359–367, 1992.

H. Gerischer, "Electrolytic decomposition and photodecomposition of compound semiconductors in contact with electrolytes" *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 4, p. 1422, 1978.

H. Gerischer, "On the stability of semiconductor electrodes against photodecomposition" *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 82, no. 1–2, pp. 133–143, 1977.

H. Gerischer, "The principles of photoelectrochemical energy conversion" in *photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion*, Boston: Springer, 1981, pp. 199–261.

R. Beranek, "(Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO_2 -based nanomaterials" *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2011, no. iv, pp. 1–20, 2011.

R. M. Luna Sánchez and I. Gonzalez, "Electrochemical behavior of the oxidation and reduction processes for pyrargyrite (Ag_3SbS_3) in acidic media" *ECS Trans.*, vol. 2, no. 3, pp. 155–162, 2006.

W. P. Gomes and F. Cardon, "Electron energy levels in semiconductor electrochemistry" *Prog. Surf. Sci.*, vol. 12, no. 2, pp. 155–215, 1982.

Y. Xu and M. A. A. Schoonen, "The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals" *Am. Mineral.*, vol. 85, no. 3–4, pp. 543–556, 2000.

Z. Chen *et al.*, "Flat-band potential techniques" in *Springer Briefs in Energy*, Nueva York: Springer New York, 2013, pp. 63–85.

ANEXOS

ANEXO A – DIFRACTOGRAMAS DE LOS SULFOBISMUTUROS DE PLATA

En la Figura A1 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los sulfobismuturos Ag_3BiS_3 y AgBiS_2 .

Figura A1. Difractogramas de rayos X obtenidos para a) Ag_3BiS_3 y b) AgBiS_2 comparados con las líneas de difracción de los archivos PDF 000-89-2045 (AgBiS_2), 000-24-1031 (AgBiS_2), y 000-44-1246 (Bi).

