

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN**



**“Efecto del Tamaño de Partícula en las Propiedades Ópticas y Eléctricas de
Sistemas Fotoelectroquímicos”**

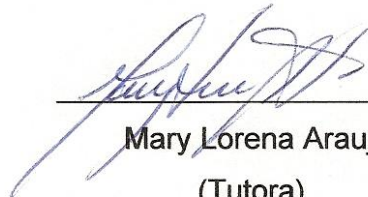
Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Gabriela
Durán para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Abril 2009


Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Efecto del Tamaño de Partícula en las Propiedades Ópticas y Eléctricas de Sistemas Fotoelectroquímicos”**. Presentado por la Br. Gabriela Carolina Durán Klie, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



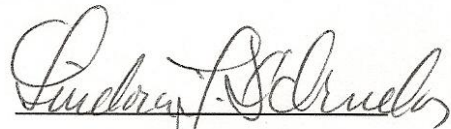
Carlos Borrás
(Tutor)



Mary Lorena Araujo
(Tutora)



Vito Lubes
(Jurado)



Lindora D'Ornelas
(Jurado)

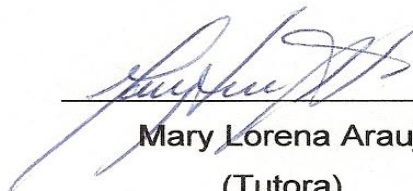
Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora, Titular de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Carlos Borrás, profesor e investigador, Titular de la Universidad Simón Bolívar.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado titulado: **Efecto del Tamaño de partícula en las propiedades ópticas y eléctricas de sistemas Fotoelectroquímicos**, que presenta la Br. Gabriela Carolina Durán Klie, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante el año 2008-2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Carcas, Abril de 2009.



Carlos Borrás
(Tutor)



Mary Lorena Araujo
(Tutora)

Resumen:

En el trabajo especial de grado se realizó un estudio fotoelectroquímico bajo condiciones controladas superficialmente. La formación electroquímica de partículas de CuO a partir de la electrodeposición del elemento metálico permite controlar el proceso de nucleación y crecimiento del mismo, modificando parámetros como la densidad de número de núcleos y el radio.

El análisis porcentual de la relación de carga de oxidación – electrodeposición al variar el radio y la densidad de número de núcleos arrojó que la oxidación electroquímica bajo las condiciones de doble pulso en medio ácido y 0,6 V en medio básico, es un proceso de oxidación superficial, el cual viene limitado por la pasivación de los núcleos de cobre metálico.

Los semiconductores poseen la capacidad de convertir la radiación incidente sobre su superficie en electricidad. Una sensitización de estos dispositivos permiten un aumento en la capacidad de recepción lumínica, y mayor eficiencia de conversión. El Fast Green, sensitizador, presenta una posición relativa de energía de los orbitales HOMO-LUMO adecuada con respecto a la energía de la banda de valencia y conducción del CuO. A través, de un estudio de la constante de equilibrio de adsorción – desorción para el sistema Fast Green-CuO y Fast Green-Carbono vítreo se encontró que $K_{CuO}/K_{CV} = 6,5 \times 10^3$, reflejando una mayor adsorción del CuO con respecto a la superficie de carbono vítreo.

El semiconductor p-CuO en condición de oscuridad presenta corrientes anódicas que aumentan exponencialmente al modificar el potencial del sistema, estas corrientes presentan una tendencia al incremento con el tamaño de las partículas; mientras que el E_{FB} , potencial de banda plana, es independiente de dichas variaciones. Se obtuvo $E_{FB} = 0,769 \text{ V vs. ESC}$. Bajo condiciones de iluminación son observados dos

fenómenos: el origen de corrientes catódicas y presencia de oscilaciones al reducirse fotoquímicamente el CuO superficial.

Agradecimientos

Este Trabajo especial de grado está dedicado a todas las personas importantes en mi vida, las cuales influyeron y participaron en diversas etapas a lo largo de mi carrera.

Primeramente agradezco a Dios, por darme la fortaleza necesaria para llevar a cabo mis metas, y ayudarme a levantar cuando los obstáculos que se presentaban me hacían caer.

A mis padres, por apoyarme incondicionalmente y siempre estar a mi lado, por sus consejos tan certeros y oportunos. Los amo, muchas gracias.

A Gabrielito, por toda la ayuda prestada a lo largo de la carrera, principalmente gracias por ser mi hermano, por los ratos de diversión y distracción a tu lado.

A mi tío Manuel, por haber estado presente en los momentos más importantes y valiosos a lo largo de mi carrera y mi vida. De igual forma le agradezco a toda mi familia, cada uno de ustedes participaron en la culminación de esta etapa. Los quiero a todos.

A Mariela Bravo, excelente persona y gran amiga con quien compartí toda la carrera en la facultad, gracias por tu comprensión, compañía y apoyo a pesar de las adversidades, por tus adecuados y sabios consejos. Simplemente gracias por estar conmigo, Mary Mary te quiero.

A Edgar Del Carpio, mi mejor amigo, te quiero. Contigo compartí grandes momentos de mi vida, eres inspiración y fuente de admiración. Las palabras se quedan cortas para expresar todo lo que siento y agradecerte completamente.

A Héctor Franco, gran profesor y amigo, gracias por su confianza y grandes enseñanzas el área de la fisicoquímica. A Carlos Landaeta, Vincent Piscitelli, Felipe Quintero, y José Daniel Martínez.

A mis tutores, a la profesora Mary L. Araujo, y el profesor Carlos Borrás, gracias por su confianza y grandes enseñanzas en este campo de la química, la electroquímica.

A Ronald Vargas, Oscar Díaz, y Daniel Branco, mis amigos de la USB, equipo de trabajo, gracias por toda su ayuda, por compartir sus conocimientos, y los momentos de distracción, fueron lo mejor de la experiencia vivida al realizar la tesis.

A todos mis amigos de la Facultad, los biólogos, Alejandro, Mighay, Cristina, Beatriz, Giovanni, Alfonso; a los físicos, Richard, Heyward, Jehysson, Jorjethé; los químicos Nairo, Nally, Claudia, Hari, Eldy y Rilso. Todos fueron y son muy importantes para mí. Los quiero muchísimo. Gracias a todos y ofrezco disculpas si me olvido de alguno.

Índice.

A.- Introducción	1
B.- Revisión bibliográfica	3
B.1 – Semiconductores	5
B.2 – Preparación del semiconductor	11
B.3 – Electrocrystalización, formación de nuevas fases.	14
B.4 – Determinación de la banda de energía prohibida en los semiconductores	19
B.5 – Colorantes sensibilizadores	22
B.6 – Adsorción de los colorantes en la interfase semiconductor – colorante	32
B.7 – Electrolitos	39
B.7 – Transferencia electrónica	45
C.- Objetivos	51
C.1 – Objetivos generales	51
C.2 – Objetivos específicos	51
D.- Metodología experimental	52
D.1 – Materiales	52
D.2 – Limpieza del material	53
D.3 – Formación del semiconductor	54
D.4 – Determinación de la energía de los orbitales HOMO y LUMO de los colorantes	57
D.5 – Análisis del tamaño de partículas del CuO	59

D.6 – Estudio del proceso de adsorción del colorante seleccionado	60
D.7 – Estudio de absorción molecular para películas de CuO de diferentes radios.	62
D.8 – Medida de la corriente en condiciones de iluminación y ausencia de iluminación.	63
D.7 – Equipos a emplear	65
E.- Resultados y discusión	67
E.1 – Formación del semiconductor: nucleación y crecimiento electroquímico	67
E.2 – Estudio del colorante y su proceso de adsorción	85
E.3 – Estudio del proceso de adsorción del Fast Green	90
E.4 – Corriente bajo condiciones de oscuridad e iluminación en el sistema CuO – Fast Green	100
F.- Conclusiones	113
G.- Recomendaciones	115
H.- Bibliografía	116
I.- Notación y Unidades	121

Índice de tablas.

Tabla 1. Relación entre los parámetros de la estructura cristalina con el ancho de la banda prohibida para los cristales tipo diamante.	7
Tabla 2. Brecha de banda de algunos semiconductores.	8
Tabla 3. Picos de absorción para cuatro colorantes de cumarin y su eficiencia de conversión de la luz solar.	29
Tabla 4. Reactivos empleados en la metodología experimental.	52
Tabla 5. Condiciones para la medición del tamaño de partículas, CuO	59
Tabla 6. Valores de la densidad de número de núcleos para diferentes sobrepotenciales	73
Tabla 7. Valores de carga y radio para una densidad de numero de núcleos fija variando el tiempo del segundo pulso a -0,02 V	75
Tabla 8. Valores de las relaciones de carga de electrodeposición y oxidación electroquímica. Primer pulso -0,05 V durante 20 s, y un segundo pulso de -0,015 V durante 15 s.	76
Tabla 9. Comparación de los valores de las cargas de oxidación con la del blanco en condiciones básicas a diferentes potenciales, y porcentaje de relaciones de carga.	78

Tabla 10. Valores del radio y el porcentaje de relación de cargas para dos sobrepotenciales distintos.	80
Tabla 11. Datos de las densidades de número de partícula, N_s , en un rango de sobrepotenciales junto con sus respectivos porcentajes de relación de carga.	82
Tabla 12. Energía HOMO y LUMO para cuatro tipos de colorantes, y longitud de onda del máximo de absorción	87
Tabla 13. Área total para 0,1g de CuO y un tamaño de partícula de 14,22 μm	92
Tabla 14. Corriente de intercambio para diferentes valores de radio de núcleos	107

Índice de figuras.

Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor.	7
Figura 2. Representación esquemática de un semiconductor iluminado.	10
Figura 3. Diagrama esquemático del método híbrido electroquímico/químico para la síntesis de CuI.	12
Figura 4. Microscopia electrónica de transmisión y difracción electrónica del Cu ₂ O y CuI.	13
Figura 5. Estado inicial y final de un sistema supersaturado .	14
Figura 6. Energías libres involucradas en el proceso de nucleación.	16
Figura 7. Cronoamperograma típico de un salto de potencial	18
Figura 8. Representación gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para una película de BFO.	20
Figura 9. Posibles modos de adsorción del grupo carboxílico sobre TiO ₂ .	23
Figura 10. Representación de un complejo polipiridínico de Ru(II) que se adsorbe la superficie del semiconductor.	24
Figura 11. Complejo inorgánico N ₃ .	24

Figura 12. Espectro de absorción de la molécula N_3 adsorbido sobre una superficie de TiO_2 .	25
Figura 13. Estructura molecular de los complejos RuPBS, y RuPPS.	26
Figura 14. Transferencia electrónica fotogenerada.	27
Figura 15. Estructura molecular de una serie de colorantes de cumarin.	28
Figura 16. Comparación de 4 espectros de absorción simulados para los colorantes de cumarin.	30
Figura 17. Eficiencia de conversión fotoeléctrica de las celdas solares basadas en diversos colorantes orgánicos y su estructura molecular.	31
Figura 18. Representación de la isoterma de Langmuir.	35
Figura 19. Diferentes tipos de isotermas $\hat{C}_{adsorbida}$ vs. $C_{fase\ líquida}$.	35
Figura 20. Comparación del espectro de adsorción de la solución residual de N_3 a varias concentraciones iniciales.	36
Figura 21. Adsorción de N_3 sobre una película de ZnO.	37
Figura 22. Estudio isotérmico de la solución residual de N_3 adsorbido sobre ZnO.	38
Figura 23. Microscopía electrónica del complejo N_3 adsorbido sobre el ZnO, bajo diferentes condiciones.	38

Figura 24. Estructura y viscosidad de diversos líquidos iónicos.	44
Figura 25. Representación de una celda solar fotoelectroquímica tipo-n.	45
Figura 26. Diagrama de energía para una celda fotoelectroquímica basada en un electrodo nanocristalino de TiO ₂ , tintura de NKX-2311, y una pareja redox, I ⁻ /I ₃ ⁻ .	47
Figura 27. Representación de una celda solar fotoelectroquímica tipo-p.	49
Figura 28. Diagrama de energía de diversas tinturas y del semiconductor CuO.	49
Figura 29. Esquema para la formación del óxido semiconductor, CuO.	56
Figura 30. Esquema de la determinación de la energía orbital HOMO y LUMO de diversos colorantes.	58
Figura 31. Esquema del estudio del proceso de adsorción del colorante sobre la película de CuO y carbono vítreo.	61
Figura 32. Montaje experimental para las medidas de reflectancia	62
Figura 33. Montaje para las medidas de fotocorriente	64
Figura 34. Potenciostato – Galvanostato Modelo 273A	65
Figura 35. Microscopio metalográfico de tipo invertido.	65
Figura 36. Espectrómetro de absorción molecular UV-visible.	66

Figura 37. Medidor de tamaño de partículas	66
Figura 38. Diagrama de equilibrio Potencial – pH para el sistema cobre-agua	67
Figura 39. Voltametría cíclica de CuSO_4 en medio ácido vs. ESC	69
Figura 40. Barrido lineal de un electrodo de carbono vítreo con núcleos de cobre en NaSO_4 pH 9 vs. ESC	70
Figura 41. Transitorios de corriente para cuatro sobrepotenciales.	70
Figura 42. Proyección de los campos difusionales	71
Figura 43. Transitorios potencioestáticos a doble pulso	72
Figura 44. Representación gráfica de I vs $t^{-1/2}$, para $\eta = 0,3$ V	75
Figura 45. Representación de la carga de electrodeposición de cobre y oxidación para diferentes potenciales en un medio de Na_2SO_4 pH 9	77
Figura 46. Comparación de la carga de oxidación en medio básico pH 9.	78
Figura 47. Relación de carga oxidación – electrodeposición en función del potencial vs ESC.	79
Figura 48. Variación del porcentaje de relación de carga en función del radio de los núcleos de CuO , para dos pulsos de electrodeposición distintos 0,074 V y 0,104 V.	81

Figura 49. Porcentaje de relación de cargas en función de la densidad del número de núcleos, N_s .	83
Figura 50. Micrografías de núcleos de Cu-CuO a -0,074 V durante 120s	84
Figura 51. Voltametría cíclica de diversos colorantes sobre carbono vítreo vs. ESC. a) Porfirina de Mn. b) Coomassie. c) Azul de bromofenol. e) Fast Green.	86
Figura 52. Diagrama de las posiciones relativas HOMO LUMO de los diversos colorantes estudiados con respecto a la banda de valencia y conducción del CuO.	88
Figura 53. Curva de calibración para el Fast Green.	90
Figura 54. Distribución de tamaño de partículas del CuO comercial.	91
Figura 55. Concentración superficial de Fast Green sobre CuO para diversas concentraciones de la molécula en equilibrio.	93
Figura 56. Ajuste teórico de los resultados experimentales obtenidos para el sistema Fast Green - CuO. Isoterma de Temkin.	94
Figura 57. Voltametría cíclica del Fast Green en medio de Na_2SO_4 vs. ESC	95
Figura 58. Corriente de pico, i_p , en función de $\ln(C)$ del Fast Green.	98
Figura 59. Estructura molecular del Fast Green, FCF	99

Figura 60. Ajuste teórico de los resultados experimentales obtenidos para el sistema Fast Green – Carbono vítreo.	99
Figura 61. Espectros de reflectancia para el CuO sobre carbono vítreo.	100
Figura 62. Integral de los espectros de reflectancia para el CuO.	101
Figura 63. Diagrama de las desviaciones del equilibrio en un semiconductor tipo p.	103
Figura 64. Barrido lineal del CuO en Na ₂ SO ₄ bajo condición de oscuridad vs. ESC.	104
Figura 65. Ecuación del diodo. Representación gráfica de la corriente en oscuridad para diferentes tamaños de los núcleos de CuO	106
Figura 66. Corriente de intercambio, i_0 , en función del radio de los núcleos de CuO.	108
Figura 67. Variación del potencial de banda plana, E_{FB} , con el radio de los núcleos de óxido de cobre.	108
Figura 68. Barrido lineal en un medio de Na ₂ SO ₄ pH 9 (a) Barrido lineal en una solución de K ₃ [Fe(CN) ₆] - pH 9 (b). Bajo condición de iluminación y oscuridad	110
Figura 69. Corriente catódica del CuO bajo iluminación en una solución de K ₃ [Fe(CN) ₆].	111

Figura 70. Corriente catódica del CuO bajo iluminación en una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$. Inset: Barrido lineal en una ventana de 0,1 a 0,8 V.

A. Introducción

En la actualidad, la utilización de combustibles fósiles como el petróleo, el gas y el carbón, cubre más del 80% de la demanda mundial y la energía nuclear alrededor de un 5%; sin embargo, todas ellas son limitadas, y fuertemente contaminantes, produciendo daños ecológicos y sociales de grandes dimensiones, como por ejemplo: incremento de la acidez de la lluvia, degradación de la ozonósfera, aumento de la temperatura media del planeta por el efecto invernadero, derrames de crudo y la existencia de valores altos de radioactividad y accidentes nucleares en determinadas regiones.

Uno de los principales problemas a nivel mundial, radica en las altas emisiones de CO₂, hecho que provoca una serie de daños y alteraciones posiblemente irreversibles al clima. El desarrollo de fuentes de energías renovables y libres de carbón representa una significativa estrategia para disminuir el dióxido de carbono antropogénico global y otras emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero.

La energía solar es accesible a todos, limpia, descentralizada, prácticamente inagotable. Una de las formas alternativas de obtener energía de la luz solar, consiste en transformar directamente la energía luminosa en energía eléctrica y/o química por medio de dispositivos fotoelectroquímicos.

Las celdas fotoelectroquímicas que emplean materiales semiconductores, han demostrado una alta eficiencia en sistemas para la conversión de energía, además de ser procesos con bajo costo de producción.

El presente trabajo especial de grado comprende un estudio compuesto por tres secciones importantes, (I) formación vía oxidación electroquímica del semiconductor de CuO, lo cual con lleva una etapa previa de nucleación y crecimiento del metal de partida, Cu_(s), (II) estudio electroquímico, espectrofotométrico, y termodinámico de la adsorción del colorante orgánico, FCF, sobre la superficie de CuO, y, (III) estudio de la corriente originada en el sistema en condiciones de ausencia y presencia de iluminación. Este conjunto de aspectos permite llevar a cabo un análisis de las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor.

Con este trabajo se profundizará en este reciente campo de investigación buscando un nuevo e importante aporte en el campo de la ciencia.

B. Revisión Bibliográfica

Las celdas solares convencionales, fueron construidas de materiales inorgánicos tales como el silicio, obteniéndose eficiencias de conversión de energía radiante en energía eléctrica de 24% con semiconductores monocristalinos, del 18% con policristalinos, y del 13% con películas amorfas. Aunque la eficiencia de tales celdas es alta, son requeridos materiales muy costosos y una gran energía para las técnicas de producción.^[1] Otra desventaja de las celdas de silicio es el uso de químicos tóxicos en su manufactura. Esos aspectos han dirigido a la búsqueda de alternativas menos dañinas para el ambiente y de menor costo.

Grätzel y O'Regan en el año 1991,^[2] desarrollaron celdas solares sensibilizadas con películas porosas nanocristalinas de TiO_2 , con eficiencias cercanas al 8%. Este hecho ha atraído la atención debido a la relativa alta eficiencia y bajo costo de producción.

Las celdas solares fotoelectroquímicas sensibilizadas o híbridas consisten de una combinación de materiales tanto orgánicos como inorgánicos, por lo tanto se combinan las propiedades únicas de los semiconductores inorgánicos con las propiedades de las moléculas orgánicas. Los materiales orgánicos son económicos, fácilmente procesables y su funcionalidad puede ser modificada por diseño molecular o bien por síntesis química, mientras que los semiconductores inorgánicos manufacturados como nanopartículas ofrecen la ventaja de tener un alto coeficiente de absorción y variación del tamaño.^[3]

A la fecha la más alta eficiencia reportada es de alrededor del 11%, la cual ha sido obtenida por la utilización de un electrodo nanoporoso de TiO_2 sensibilizada con un

complejo de Ru, molécula que presenta una absorción de la luz entre los 400 – 800nm del espectro solar. ^[4]

B.1. Semiconductores

La materia en estado sólido ha sido clasificada en tres grupos, metales, semiconductores y aislantes, cada uno de ellos se diferencia entre sí principalmente por el grado de resistividad eléctrica que poseen.

Los aislantes, constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ($10^{14} - 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$), por tanto, su potencialidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja ($10^{-6} - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), lo que los hace excelentes conductores. Entre estos dos grupos, se hallan los semiconductores, los cuales presentan una resistividad de $10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. [5]

La resistividad eléctrica está definida como:

$$\rho = 1/\eta e \mu \quad (1)$$

donde:

η : es la concentración de electrones (número e/cm^3) en el sólido.

e : es la carga eléctrica del electrón.

μ : la movilidad ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)

y considerando que:

$$\vec{j} = \vec{I}/A = \eta e \mu \vec{F} = \eta e v \quad (2)$$

donde:

j : densidad de corriente (A/cm^2)

I : corriente (A)

A : área (cm^2)

F : campo eléctrico (V/cm)

v : velocidad de un electrón (cm/s)

Esto indica que la densidad de corriente es proporcional a la concentración de electrones, y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad. Por lo tanto se tiene:

$$\eta_{\text{metales}} \gg \eta_{\text{semiconductores}} \gg \eta_{\text{aisladores}}$$

Según la teoría de bandas, en los metales, todos los efectos ocurren en una sola banda parcialmente ocupada por los electrones, mientras que en los semiconductores y aislantes, los fenómenos físicos se deben a transiciones electrónicas que se producen entre la banda de valencia y la banda de conducción.

La banda de valencia envuelve los electrones enlazantes, esta banda está ocupada, mientras que la banda de conducción está vacía, no hay electrones, y está involucrada con los electrones que participan en las corrientes eléctricas. Estas bandas están separadas por una región prohibida, o brecha de banda, con una energía E_g , (**figura1**).

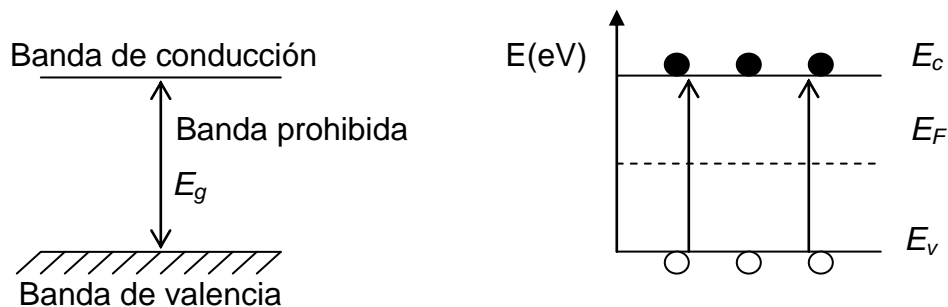


Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor. Para romper el enlace del par electrónico es necesario emplear un energía $\geq E_g$.

Como se muestra a través de la **figura 1**, esta ruptura promueve la transición de un electrón a la banda de conducción y deja un hueco en la banda de valencia. En este caso, la energía que tiene un electrón libre debe ser mayor que la poseída en estado de enlace, y no menor que la energía del ancho de la banda prohibida.

El ancho de la banda prohibida se determina por la naturaleza del enlace químico, y a la vez depende de la clase de átomos que forman la red cristalina. En la **tabla 1**, se observa que a medida que la red es más compacta, se requiere de una mayor energía para la ruptura del enlace que para aquellas que presentan enlaces más espaciados ^[6]

Tabla 1. Relación entre los parámetros de la red con el ancho de la banda prohibida para los cristales tipo diamante.

Elemento	Constante de la red, Å	Número de átomos en 1 cm ³	E _g (0°K), eV
Diamante	3,56	17,7 x 10 ²²	7,0
Silicio	5,42	5 x 10 ²²	1,14
Germanio	5,62	4,52 x 10 ²²	0,75
Estaño	6,46	2,82 x 10 ²²	0,08

Otra de las diferencias entre las propiedades electrónicas de los sólidos, es el tamaño de esta brecha. Cuando E_g es pequeña comparada con el valor de κT o cuando la banda de valencia y conducción se traslapan, el material será un conductor (e.j. metales como Cu y Pt). Cuando la brecha es muy grande, 6 o 7eV, el material es un aislante (e.j. SiO₂, Al₂O₃), mientras que materiales con brechas de bandas intermedias, en el rango de 0,7 a 3,5 eV, son considerados como semiconductores. ^[7] Algunos semiconductores con sus brechas de banda respectivas son mencionados en la **tabla 2**.

La región del visible abarca un rango en el espectro comprendido entre 1,5eV (rojo) hasta aproximadamente 3eV (violeta). Semiconductores con E_g por debajo de 1,5 eV, tienden a ser negros u oscuros, ya que esencialmente toda la luz del visible es absorbida por ellos, mientras que aquellos con E_g por encima de los 3eV presentan una apariencia blanquecina, debido a que ellos reflejan la radiación visible y solamente absorben en el UV. El valor óptimo de E_g , para la conversión de energía solar, es alrededor de 1,1 a 1,3 eV.

Tabla 2. Brecha de banda de algunos semiconductores.

Semiconductor	E_g/eV
Ge	0,67
Si	1,14
SnS	1,17
CdTe	1,40
CuO	1,40
Bi_2S_3	1,42
Cu_2S	1,56
CdSe	1,80
Cu_2O	2,19
CdS	2,50
WO_3	2,80
TiO_2 (rutilo)	3,00
ZnO	3,20
SnO_2	3,50

Dependiendo de las propiedades del semiconductor con respecto al tipo de conducción, pueden ser distinguidos los semiconductores tipo-n y tipo-p, los cuales presentan diferentes condiciones energéticas.

Cuando un semiconductor es inmerso en un líquido que contiene una pareja redox se establece un equilibrio electrostático, el cual causa la formación de un campo eléctrico en la interfase semiconductor-electrolito. Bajo esta condición, el par electrón hueco es separado por el campo eléctrico en lo que se conoce como la región carga espacial. Este campo es importante, ya que sirve para separar los electrones fotogenerados y los huecos antes de que se recombinen.

En el caso de un semiconductor tipo-p (**figura 2.a**), los electrones migran a la superficie donde estos pueden reaccionar con una especie aceptora en el electrolito, la cual es representada por una especie química oxidada. El flujo de huecos será a través del contacto, resultando una corriente catódica. Para un semiconductor tipo-n (**figura 2.b**) la situación es inversa, los huecos migran a la superficie, reaccionando con un donador, mientras que los electrones se mueven hacia el contacto, dando origen a una corriente anódica. ^[8]

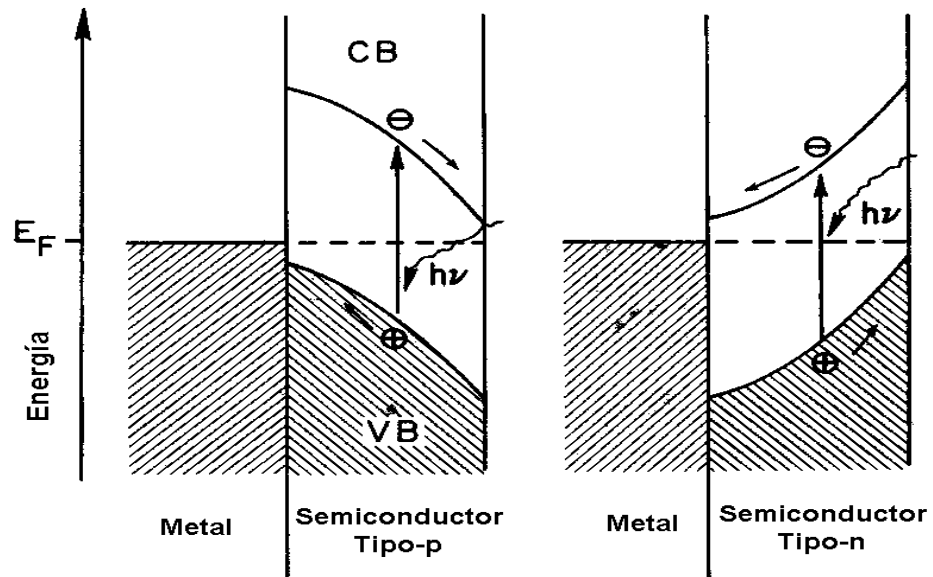


Figura 2. Representación esquemática de un semiconductor iluminado (a) semiconductor tipo-p. (b) semiconductor tipo-n.

B.2. Preparación del semiconductor

Existen diversos métodos para la preparación de láminas de semiconductores con utilidad fotoelectroquímica, por ejemplo: deposición por baño químico (CBD), coevaporación, electrodeposición catódica, pirolisis de aerosoles, pulverización catódica, deposición por vapor químico (CVD), y deposición electroquímica, entre otros.

La electrodeposición es una técnica económica y sencilla desde el punto de vista experimental. Ésta presenta la ventaja de solamente consumir el material depositado, el cual no requiere que inicialmente tenga gran pureza, ya que la purificación del mismo puede lograrse durante el propio proceso electroquímico del depósito. Por lo tanto el resultado que se obtiene es el de superficies amplias de depósito y velocidades elevadas de electrodeposición.

Se pueden seguir diferentes estrategias para conseguir los depósitos electroquímicos, como lo es, a través de la obtención directa del material semiconductor a I =constante o V =constante, realizando deposiciones secuenciales de los diferentes componentes del semiconductor, calcogenizando el metal electrodepositado, o calentando a vacío los elementos componentes del semiconductor.

Hsiao G.S. y col., en el año 1997,¹⁹ emplean un método E/C híbrido electroquímico/químico, para realizar la síntesis del CuI (**figura 3**). El método envuelve tres pasos.

(1) Deposición electroquímica de los nanocristales de cobre, $\text{Cu}_{(s)}$, sobre la superficie de un electrodo.

(2) Oxidación electroquímica de los nanocristales de cobre a Cu_2O cúbico a un pH apropiado.

(3) Desplazamiento del oxígeno en el Cu_2O por yoduro, en una solución acuosa de yoduro de potasio, KI, para obtener el semiconductor de nanocristales de $\beta\text{-CuI}$.

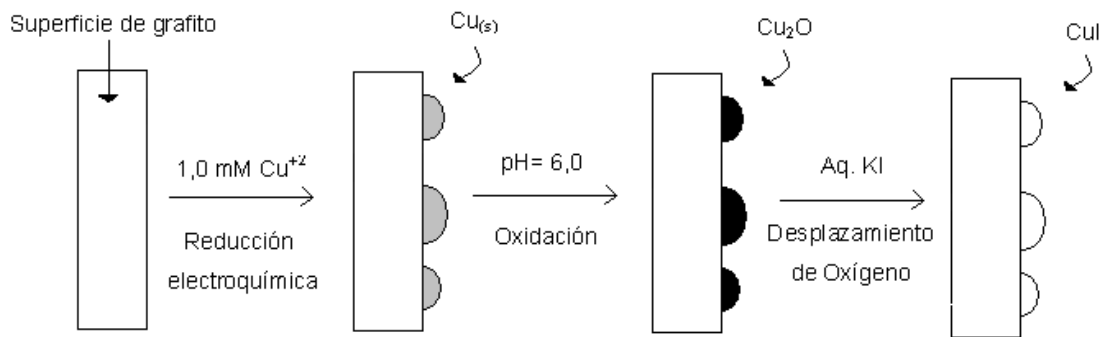


Figura 3. Diagrama esquemático del Método híbrido electroquímico/químico para la síntesis de CuI .

Se consiguió una estrecha distribución de tamaño de partículas ($d < 50 \text{ \AA}$), cuando la deposición del metal fue realizada bajo un mecanismo o condición de nucleación instantánea.

A través, de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), dedujeron que el diámetro y la posición de los nanocristales durante la conversión de Cu_2O a CuI son preservados, esto demuestra que los nanocristales son convertidos sobre el electrodo de grafito partícula por partícula. El estudio de las deposiciones mediante difracción electrónica de área seleccionada (SAED), permite determinar el tipo de estructura cristalina sobre la superficie de grafito, siendo asignada una estructura cúbica al Cu_2O , y tipo wurtzita $\beta\text{-CuI}$, (**figura 4**).

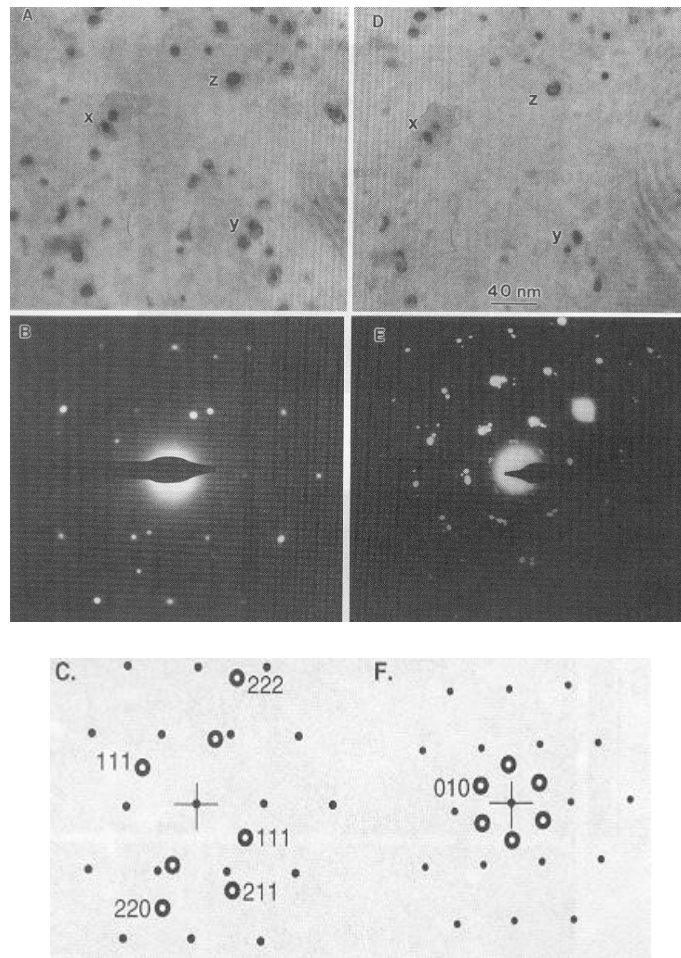


Figura 4. A y D, micrografía de transmisión electrónica después de la oxidación electroquímica del cobre y la inmersión de la superficie en solución acuosa de KI. Las letras x, y, z indican diferentes clusters de nanocristales. B y E, análisis mediante difracción electrónica de área seleccionada de la superficie A y D, respectivamente. C y F, mapa de la asignación de estructura cristalina mediante el modelo de SAED de las figuras B y E, respectivamente.

B.3. Electrocristalización, formación de nuevas fases

La posibilidad de controlar electroquímicamente no solamente la naturaleza química del depósito, sino también sus características físicas, es de interés para la preparación de nuevos materiales, y su empleo en la obtención de películas semiconductoras, materiales fotoeléctricos y fotoelectroquímicos, polímeros conductores, o catalizadores específicos y de alto rendimiento, por dicha razón se realizará un hincapié en el proceso de la electrocristalización, el cual consta de dos etapas: la nucleación y el crecimiento.

La nucleación electroquímica toma lugar en la interfase entre dos fases; una de ellas es un conductor electrónico, frecuentemente un metal, mientras que la otra fase es una solución electrolítica. Bajo ciertas condiciones impuestas al sistema en estudio, como la aplicación de un potencial eléctrico, se puede presentar una transferencia de carga interfacial, proceso en el que la nucleación ocurre.

Los núcleos son conglomerados de átomos o moléculas que se constituyen en los centros de propagación de la fase en formación, y crecen mediante aportes de material proveniente de la fase madre, involucrando transporte de materia así como, frecuentemente, transformaciones químicas en la interfaz entre el núcleo de crecimiento y la fase madre (**figura 5**).

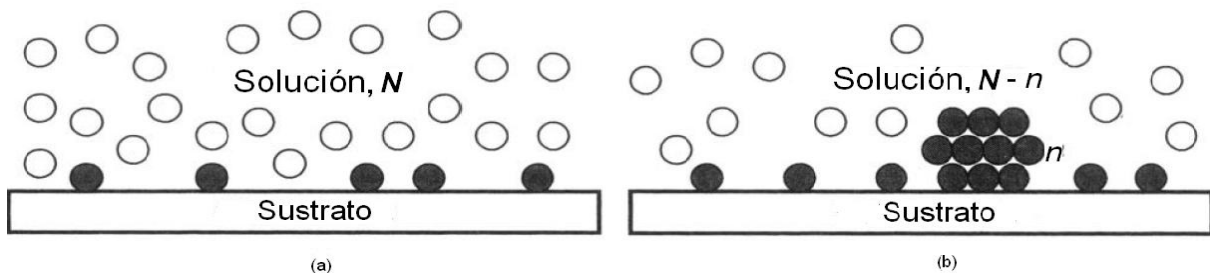


Figura 5. Estado inicial (a), y final (b) de un sistema supersaturado.

En la formación de una fase nueva a partir de una fase madre, están involucradas dos fuerzas opuestas: la imposición de una sobresaturación al sistema y la formación de una energía interfacial entre la fase nueva y la fase madre. La sobresaturación favorece la formación de la fase nueva, y se consigue con un descenso en la temperatura, en el caso de transformaciones gas-líquido y líquido-sólido; con un exceso de agente precipitante si se quieren obtener sólidos en solución, y en el caso electroquímico la sobresaturación se controla fácilmente con el sobrepotencial. ^[10]

La formación de la fase nueva disminuye el grado de sobresaturación; la energía libre ΔG_v liberada por el sistema es proporcional al volumen de fase nueva formada, y a la energía libre de transformación de fase por unidad de volumen, ΔG_v . Por otro lado, la formación de una interfase entre la fase nueva y la fase madre desfavorece a la fase nueva formada; la energía libre ΔG_s necesaria para formar la interfase es proporcional al área superficial de la fase nueva y a la tensión superficial, γ , entre ambas fases.

$$\Delta G = \Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{superficie}} \quad (3)$$

$$\Delta G_{\text{volumen}} = (4/3)\pi r^3 \Delta G_v \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{superficie}} = 4\pi r^2 \gamma \quad (5)$$

La suma ΔG de las energías libres ΔG_v y ΔG_s muestra un máximo de energía a un tamaño de núcleo r_c , llamado núcleo crítico, cuyo tamaño es el necesario para equilibrar las dos fuerzas opuestas, la energía liberada en la formación del núcleo crítico compensa la formación de la interfase, **figura 6**.

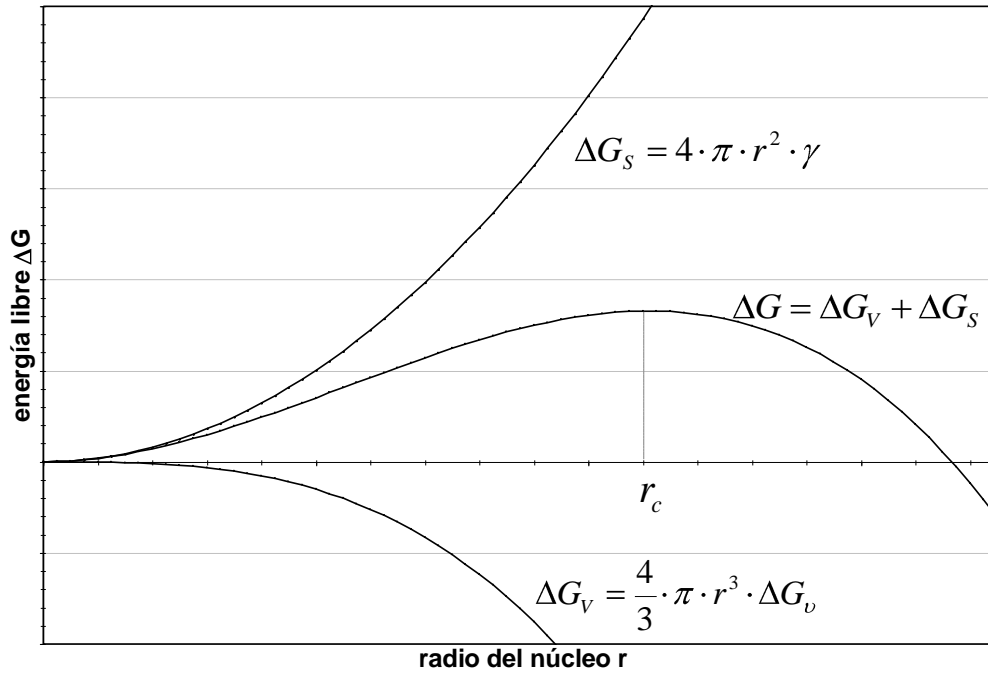


Figura 6. Energías libres involucradas en el proceso de nucleación.

Para valores pequeños de r , $\Delta G_{\text{superficie}}$ es grande y predominante, por lo que el cambio total de energía de Gibbs involucrado en la formación del núcleo es positivo, es decir, $(\partial \Delta G / \partial r)_{r \text{ pequeño}} > 0$. Sin embargo, para valores grandes de r , $\Delta G_{\text{volumen}}$ domina y $(\partial \Delta G / \partial r)_{r \text{ grande}} < 0$. Es evidente entonces que existirá un valor particular del radio, $r = r_c$, para el cual el cambio de energía de Gibbs sea máximo, es decir, $(\partial \Delta G / \partial r)_{r_c} = 0$.

Diferenciando (3) con respecto a r e igualando a cero resulta,

$$(\delta \Delta G / \delta r)_{r_c} = 4\pi(r_c)^2 \Delta G_v + 8\pi(r_c)\gamma = 0 \quad (6)$$

donde se tiene que r_c es,

$$r_c = -2\gamma/\Delta G_v \quad (7)$$

Los conglomerados con un radio de curvatura menor que r_c tenderán a minimizar su energía desapareciendo en la fase inicial, mientras que los conglomerados mayores tenderán a crecer espontáneamente.

Una vez que ya se ha dado el proceso de nucleación, la velocidad de crecimiento de los núcleos puede estar definida por la velocidad con la que se incorporan iones a los núcleos en la interfase electrodo-solución, en cuyo caso se dice que el crecimiento está controlado por transferencia de carga, o bien por la velocidad con la que los iones difunden desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo para incorporarse a los núcleos, que corresponde al caso de crecimiento controlado por difusión. En muchos casos la velocidad de transferencia de carga es rápida, de manera que el crecimiento de los núcleos viene controlado por difusión.

Existen varias técnicas electroquímicas para el estudio de la velocidad de nucleación y crecimiento de metales sobre electrodos, y una de las más útiles y usadas es el salto de potencial (*single potential step method*) ⁽⁸⁾, en la cual se aplica un sobrepotencial constante sobre el electrodo sobre el cual se deposita el metal que está en la solución, y se monitorea el comportamiento de la corriente en el tiempo.

El cronoamperograma obtenido es similar al mostrado en la **figura 7**.

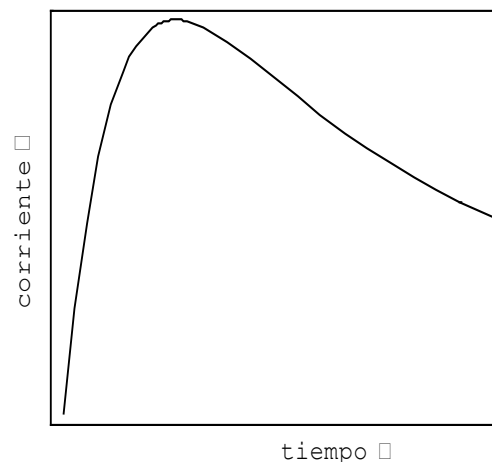


Figura 7. Cronoamperograma típico de un salto de potencial.

El crecimiento del núcleo crítico se da alrededor de su área superficial, de manera que al principio del cronoamperograma hay un aumento de la corriente ya que aumenta el área disponible para nucleación a medida que los núcleos crecen, así como por la formación de nuevos núcleos. Con el paso del tiempo, el crecimiento de los núcleos agota el material electroactivo en las direcciones paralelas a la superficie del electrodo, de manera que eventualmente la única fuente de material electroactivo es el seno de la solución, desde donde la especie que se deposita alcanza el electrodo por difusión lineal, por lo que se observa una disminución de la corriente en el cronoamperograma, correspondiente a la corriente de Cottrell hacia un electrodo plano.

Existen varios modelos teóricos que proponen distintas expresiones para la corriente en función del tiempo, en función de dos parámetros: A , la velocidad de nucleación, y N_0 , el número de sitios activos disponibles para la nucleación. [11, 12, 13, 14]

B.4. Determinación de la banda de energía prohibida en los semiconductores

Para estudiar el comportamiento de un semiconductor y lograr la determinación de la brecha de banda se puede utilizar la espectroscopia de absorción molecular UV-visible. El principio de la medición consiste en incidir radiación monocromática sobre la muestra semiconductor; cuando la energía de los fotones incidentes sea mayor que la energía de la banda prohibida, E_g , se producirá la transición electrónica a la banda de conducción, observando un cambio en la respuesta de la transmisión de radiación en función de la longitud de onda.

Si incide luz monocromática de longitud de onda λ e intensidad I_0 sobre una muestra de espesor d , emerge una intensidad transmitida I . Se define el coeficiente de transmisión $T = I / I_0$, relacionado con el coeficiente de absorción óptica α por: ^[15]

$$T = (1 - R) e^{-\alpha d} \quad (8)$$

donde:

$T(\lambda)$: coeficiente de transmisión

$R(\lambda)$: coeficiente de reflectividad

α : coeficiente de absorción

d : espesor

Experimentalmente, el valor de la brecha de banda, E_g , es determinado por ^[15]:

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g) \quad (9)$$

donde:

A: constante dependiente del material

n: caracteriza el proceso de transición

$h\nu$: es la energía del fotón incidente

A través de la ecuación 6, se realiza una representación gráfica (figura 8) de $(\alpha h\nu)^n$ en función de $h\nu$, la extrapolación de la región lineal de Tauc, permite determinar la brecha de banda.

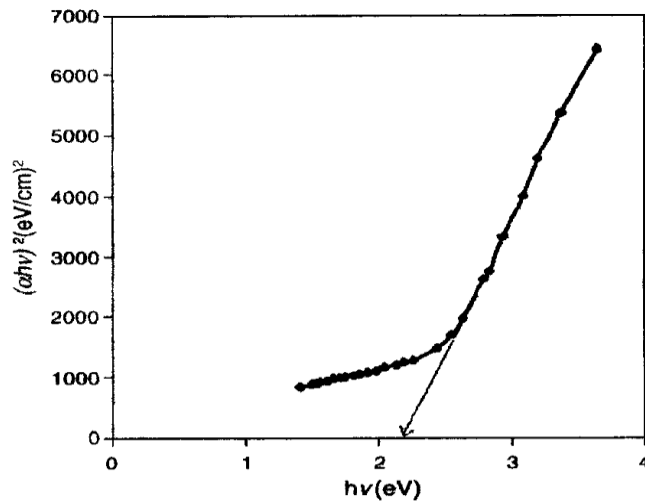


Figura 8. Representación de $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ para una película de BFO (óxido de bismuto férrico). $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $n=2$, $E_g = 2,10 \text{ eV}$ [16]

En el proceso de transición se tiene que n posee un valor de $n=2$ y $2/3$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y valores de $n=1/2$ y $1/3$ para transiciones indirectas permitidas y prohibidas, respectivamente. Las transiciones directas, indicando que un fotón incidente solo crea un par electrón hueco, mientras que para que se realice la transmisión electrónica donde está envuelta una transición indirecta debe involucrarse un fotón de energía E_p para conservar el momento, ya sea absorbiéndolo o emitiéndolo.

Una técnica que permite la determinación directa de la magnitud de la brecha de banda, E_g , es la espectroscopia de fluorescencia. Los espectros de fluorescencia suponen la excitación a una longitud de onda fija mientras se registra la intensidad de emisión como función de la longitud de onda. La transición electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción será registrada como un máximo de intensidad de fluorescencia a la longitud de onda en la que la energía de radiación incidente sea igual a la energía de banda prohibida.

B.5. Colorantes sensibilizadores

Los colorantes sensibilizadores son sustancias altamente coloreadas. Al ocurrir la absorción de la luz solar, fundamentalmente en el visible, éstas transfieren un electrón al semiconductor al que se encuentran adsorbidas, luego la molécula recupera su estado inicial por un proceso donador - aceptor posterior. Por lo tanto sus propiedades tienen un gran efecto en la eficiencia de la luz incidente, y la eficiencia de la conversión fotoeléctrica.

Las condiciones que debe cumplir este tipo de colorantes son: ^[17]

- (1) Presentar una fuerte absorción de la luz solar en la zona visible del espectro.
- (2) Deben estar firmemente adsorbidas a la superficie del óxido semiconductor. La forma de adsorción puede ser: monodentada, bidentada o puente, (**figura 9**).
- (3) Inyectar electrones a la banda de conducción con un 100% de rendimiento. Sin embargo, esta capacidad de inyección depende de la posición del estado electrónicamente excitado de la molécula respecto a la banda de conducción.
- (4) Deben poseer un potencial redox lo suficientemente alto como para permitir una rápida regeneración electrónica desde el electrolito o un hueco del semiconductor.
- (5) Deberían ser lo suficientemente estables para resistir al menos unas 10^8 reacciones redox bajo iluminación, lo que corresponde a alrededor de 20 años de exposición a la luz natural.

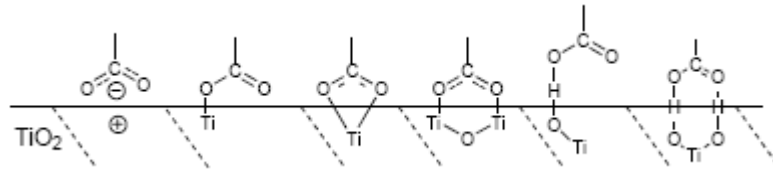


Figura 9. Posibles modos de adsorción del grupo carboxílico sobre TiO_2 .

Los colorantes sensibilizadores usados en las celdas solares fotoelectroquímicas fueron divididas acorde a su estructura en dos tipos: orgánicas e inorgánicas. Los colorantes orgánicos incluyen colorantes orgánicos naturales, y colorantes orgánicos sintéticos, mientras que los colorantes inorgánicos incluyen complejos metálicos, tales como complejos polipiridínicos de rutenio y osmio, porfirinas, ftalocianinas. Estas últimas poseen una mayor estabilidad térmica y química en comparación con los orgánicos.

Las mejores ejecuciones fotovoltaicas en término de conversión y estabilidad han sido logradas con complejos polipiridínicos de osmio y rutenio. En general, los complejos de rutenio son apropiados como fotosensibilizadores debido a que ellos muestran una fuerte y amplia banda de absorción en el rango del visible debido a la transferencia de carga metal – ligando, guiando a estados excitados de tiempos de vida más largos.

Los sensibilizadores se encuentran generalmente anclados (figura 10) sobre la superficie de la película del electrodo semiconductor por grupos carboxilatos o grupo fosfatos, los cuales son capaces de inyectar electrones a la banda de conducción, además de asegurar la organización molecular del colorante sobre la superficie del óxido.

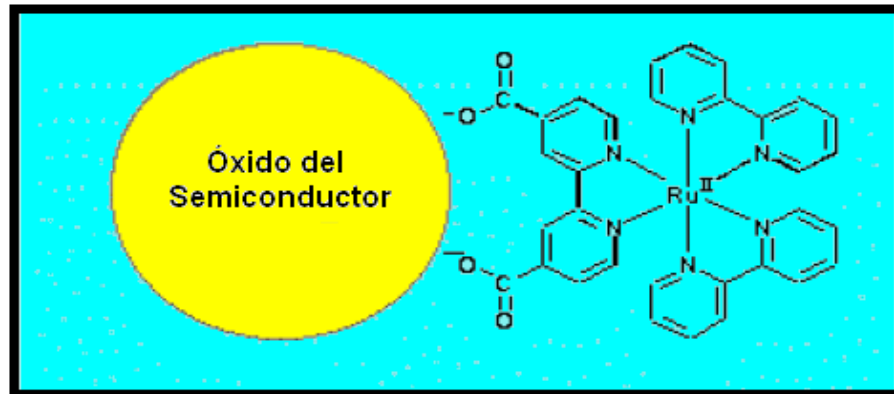


Figura 10. Representación de un complejo polipiridínico de Ru(II) que se adsorbe a la superficie del semiconductor por dos posiciones de coordinación.

La mejor ejecución de la celda solar sensibilizada, en términos de eficiencia de conversión y larga estabilidad, ha sido ejecutada con el complejo cis-ditiocianato bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) Ru(II), N_3 , (**figura 11**). Este colorante presenta excelente estabilidad, sosteniendo alrededor de 108 reacciones redox bajo iluminación sin una degradación significativa en el proceso. En esta molécula, los grupos carboxilatos confieren una fuerte unión a la superficie de TiO_2 , mientras los grupos –NCS aumentan la absorción en el visible. ^[18]

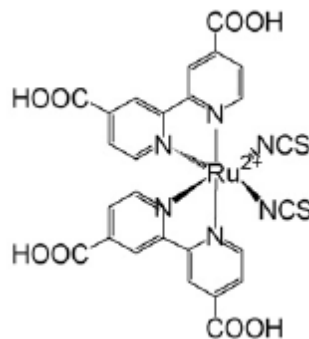


Figura 11. Complejo inorgánico, N_3 .

La **figura 12**, muestra el espectro de absorción de la molécula de N_3 ; se observa una fuerte banda de absorción ubicada a aproximadamente 540nm, y una absorción prácticamente nula a $\lambda=750$ nm. La transición óptica fue caracterizada como una transferencia de carga metal – ligando, donde la excitación del colorante envuelve la transferencia de un electrón del centro metálico al orbital π^* del ligando anclado, desde donde ocurre la relajación en femtosegundos (10^{-15} s) a la banda de conducción del TiO_2 , produciendo de este modo un flujo de carga a través de la celda. [19]

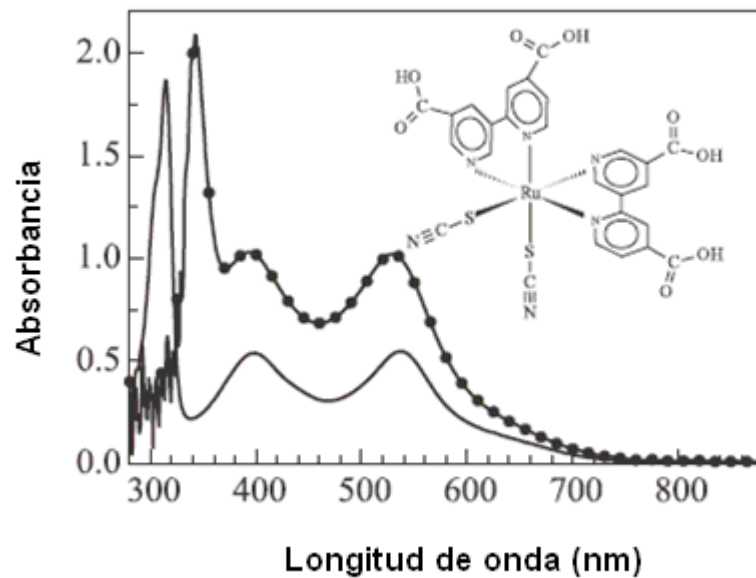


Figura 12. Espectro de absorción de la molécula N_3 en una solución de etanol (—), y un electrodo nanocristalino de TiO_2 sensibilizado con N_3 (—●—).

Para una celda solar de este tipo, el espectro de acción de la fotocorriente, el cual mide la eficiencia de conversión fotón incidente – corriente, a una radiación monocromática (IPCE), arrojó valores que exceden al 80% en el rango de longitudes de onda entre 480 y 600nm, incrementando a 85 – 90% para un rango localizado entre λ 510 y 570nm. Bajo iluminación a $100mW.cm^2$ de radiación solar simulada AM 1.5, la celda presentó una eficiencia global del 10%. [20]

Sin embargo, los complejos polinucleares presentan eficiencias de conversión más bajas a pesar de que éstos posean un efecto “antena” que permite el incremento de los coeficientes de absorción. Primero, este efecto no provoca el aumento de la respuesta de luz a longitudes de onda más largas, por lo tanto el coeficiente de absorción y el IPCE de la transferencia de carga del rutenio disminuye fuertemente. Segundo, estos sensibilizadores son más voluminosos por lo que requieren un mayor espacio sobre la superficie del TiO_2 penetrando menos fácilmente en las pequeñas cavidades nanocristalinas del óxido semiconductor que los complejos mononucleares, en otras palabras, su concentración sobre los nanoporos de TiO_2 se ve disminuida. ^[18]

En el año 2008, Liu y col., ^[21] sintetizaron dos complejos de Ru (II), RuPBS y RuPPS (**figura 13**), para ello incorporaron unidades cromóforas de naftalimida y perileno al ligando, desarrollando un nuevo tipo de complejo de Ru(II) hibridizado, con alto coeficiente de extinción molar, tratando de esta manera mejorar las propiedades fotosensibilizadoras con una amplia respuesta del espectro en la región del visible.

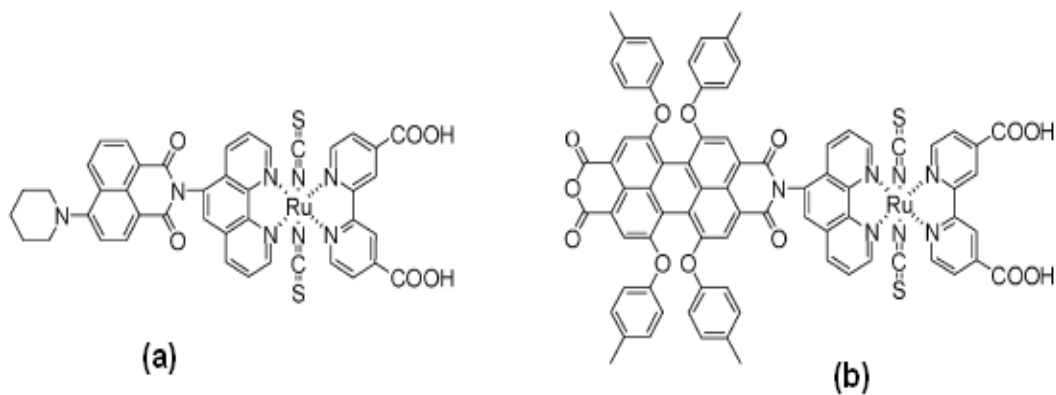


Figura 13. Estructura molecular de (a) RuPBS, y (b) RuPPS.

Los resultados arrojaron un amplio espectro de absorción y un alto coeficiente de extinción molar, especialmente para el RuPBS. Esta mayor absorción corresponde a las

transiciones entre la unidad cromófora y las transferencias de carga metal – ligando al complejo de Ru (II).

La incorporación de unidades cromóforas no incrementa la acción del espectro de IPCE y el rendimiento fotovoltaico. Más de un medio de los electrones excitados se recombinan con cationes en vez de fluir a la banda de conducción del TiO_2 a la $\lambda_{\text{máx}}$. Esto fue atribuido a la alta afinidad electrónica del grupo imida, el cual tiene efecto sobre la polaridad completa de la molécula y el flujo transferido de electrones fotogenerados. Por tal razón, fue considerada que la parte de los electrones excitados fluyen desde el Ru (II) a los grupos cromóforos en vez de fluir del Ru (II) al los grupos carboxílicos, los cuales están anclados a la superficie nanoporosa del TiO_2 (**figura 14**). Debido a que esa parte de los electrones no pueden ser inyectados a la banda de conducción del semiconductor, estos podrían relajarse de otra manera, y así, no contribuir a la fotocorriente.

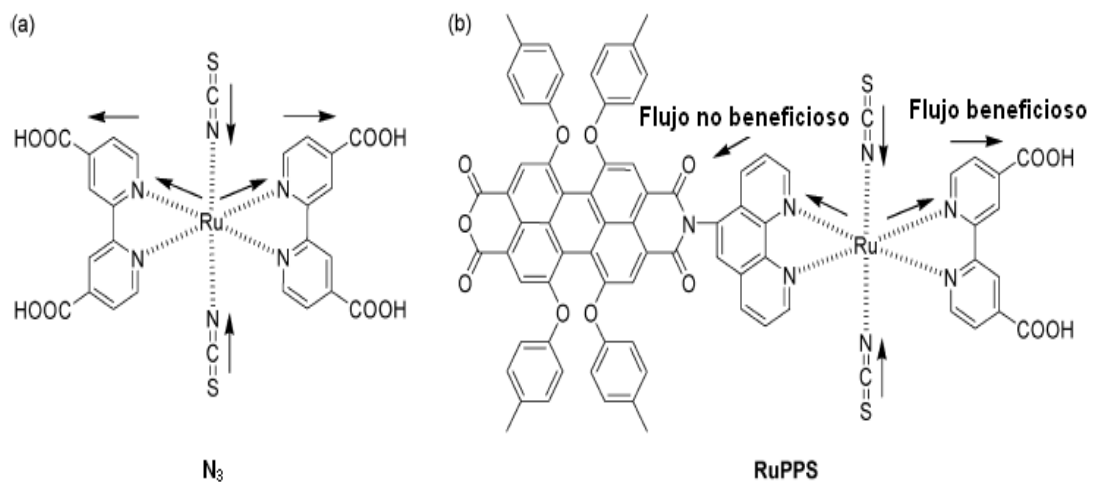


Figura 14. Transferencia electrónica fotogenerada. (a) Dirección beneficiosa desde el Ru (II) al grupo carboxílico y luego la banda de conducción del TiO_2 . (b) Dirección no beneficiosa es considerado el flujo de parte de los electrones excitados desde el Ru (II) al grupo imida en vez de fluir al grupo carboxílico.

Se obtuvieron eficiencias del 1,75% y 3,08% para el RuPPS y RuPBS, respectivamente.

Las moléculas orgánicas también han sido utilizadas como colorantes fotosensibilizadores en las celdas solares, debido a sus altos coeficientes de extinción molar, flexibilidad de modificación estructural y bajo costo. En años recientes, el desarrollo basado en estos colorantes ha sido muy rápido y la eficiencia de conversión son comparables a los colorantes de complejos polipiridínicos de rutenio. Generalmente, los colorantes orgánicos tienen la capacidad de ser donadores de densidad electrónica vía π y aceptores vía σ .

En el año 2003, Hara y colaboradores, [22] sintetizaron una serie de colorantes de Cumarin para el uso en celdas solares nanocristalinas de TiO_2 . Algunas de estas moléculas son presentadas en la **figura 15**.

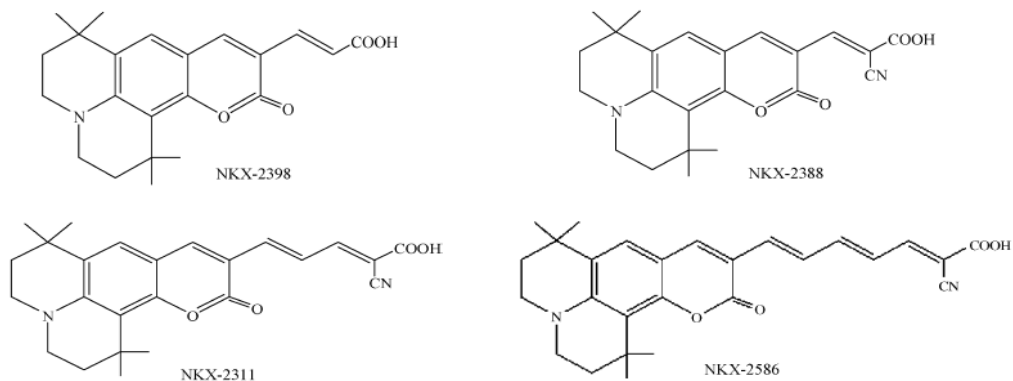


Figura 15. Estructura molecular de una serie de tinturas de Cumarin.

En el año 2008, Zhang y col., [23] mediante cálculos computacionales (Gaussian) estudiaron diversos colorantes de Cumarin, encontrando una buena reproducción con los resultados experimentales.

Tabla 3. Picos de absorción de resultados computacionales y experimentales para cuatro colorantes de cumarin, y su eficiencia de conversión de la luz solar en los experimentos de Hara y col.

	$\lambda_{\text{máx}}$ (experimental)	$\lambda_{\text{máx}}$ (computacional)	η (%)
NKX-2398	451	422	3,4
NKX-2388	493	459	4,1
NKX-2311	504	506	5,2
NKX-2586	506	552	3,5

Fue observado que el espectro de absorción de los colorantes presentan desplazamientos batocrómicos (**figura 16**) a medida que incrementa el tamaño de expansión de su sistema, así como el carácter del grupo sustituyente.

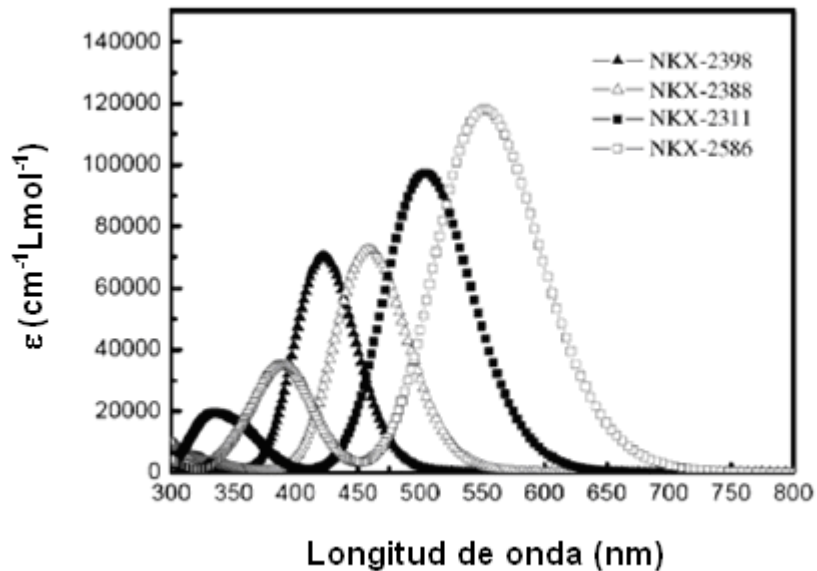


Figura 16. Comparación de 4 espectros de absorción simulados de cuatro colorantes de Cumarin.

Del análisis de los resultados obtenidos y la comparación de moléculas con estructura similar, concluyeron que el colorante NKX-2311 puede hacer un mejor uso de la luz, hecho que es confirmado al presentar una eficiencia de conversión de la luz solar del 5,2%.

Mediante el método de la teoría de densidad funcional (DFT), fueron examinados los orbitales moleculares envueltos. Las estructuras electrónicas son similares a pesar del tamaño de su sistema conjugado y sus grupos sustituyentes. Es identificado que las bandas de absorción de esos cuatro colorantes son atribuidos a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Sin embargo, hay un fenómeno especial que no puede ser ignorado, el orbital LUMO posee una gran composición del grupo carboxilo localizado en el terminación de la cadena del metileno, mientras que el orbital HOMO involucra los pares de electrones localizados en el anillo. Se llegó a la conclusión que la transferencia electrónica desde los anillos hacia el grupo carboxílico toma lugar durante el proceso de excitación de la molécula. Debido a que los colorantes son anclados sobre la superficie a través del grupo carboxílico, el proceso de inyección de electrones es facilitado cuando el colorante es excitado por la radiación.

Huang y col., ^[24] sintetizaron colorantes de hemicianinas BST e IDS, obteniendo eficiencias de 5,1 y 4,8%, respectivamente. Yang y col., ^[25] reportaron colorantes orgánicos que contienen tienotiofeno y segmentos de tiofeno presentando una alta conversión, 6,23%. El grupo de Yanagida ^[26] y Arakawa ^[27], reportaron colorantes de oligoeno conjugado de fenil y consiguieron eficiencias de 6,6 y 6,8%. El grupo de Uchida ^[28] usó colorantes de indolita, D149, como sensibilizador obteniendo una eficiencia de 8,0%; entre otros trabajos. ^[17]

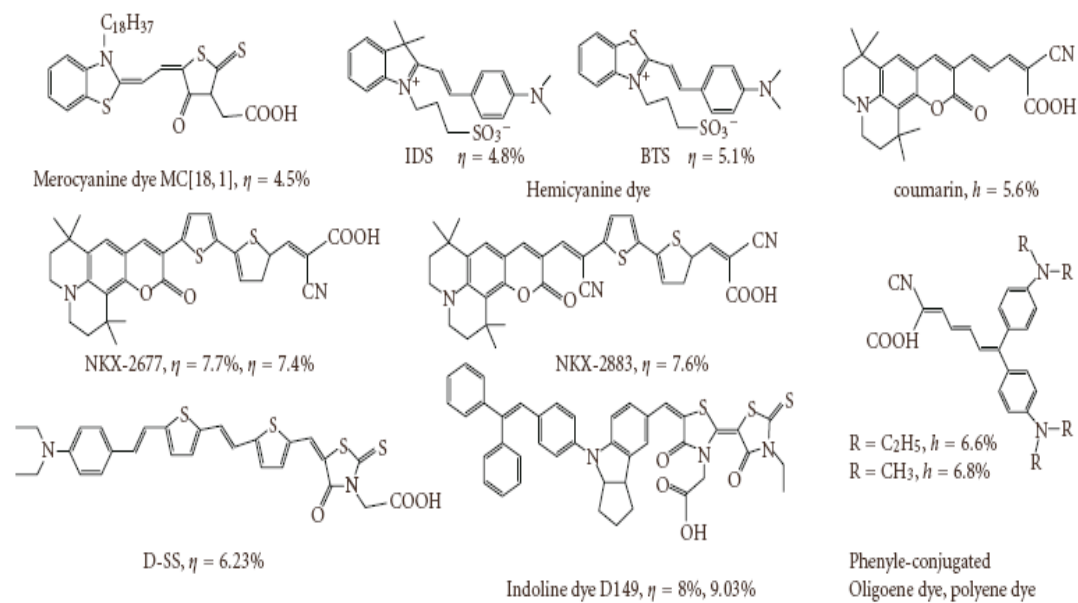


Figura 17. Eficiencia de conversión fotoeléctrica de las celdas solares basadas en diversos colorantes orgánicos y su estructura molecular.

B.6. Adsorción de los colorantes en la interfase semiconductor – colorante

En el año 1916, Langmuir ^[29] estudió por primera vez el proceso de adsorción sobre superficies sólidas de líquidos o gases, encontrando que cuando un gas o una sustancia disuelta en solución se ponen en contacto con una superficie sólida denominada adsorbente, ocurre la formación de una capa de adsorbato sobre dicha superficie, a través de interacciones moleculares superficiales.

Dependiendo de la magnitud de las energías involucradas en el proceso pueden llevarse a cabo dos tipos de adsorción: una fisisorción o adsorción física, producida por interacciones débilmente polarizantes tipo Van der Waals, en el cual la energía involucrada en el proceso no es lo suficientemente grande como para disociar enlaces y la molécula adsorbida no pierde su identidad química. El otro tipo de adsorción es conocida como el nombre de quimisorción o adsorción química, con fuertes interacciones polarizantes, en la cual la energía liberada en el proceso es lo suficientemente grande como para disociar enlaces de manera que la molécula adsorbida pierde su identidad química, este proceso es esencialmente irreversible.

Se denomina isoterma de adsorción, a la relación existente entre la concentración de una sustancia adsorbida y aquella en el seno de la fase fluida a temperatura constante.

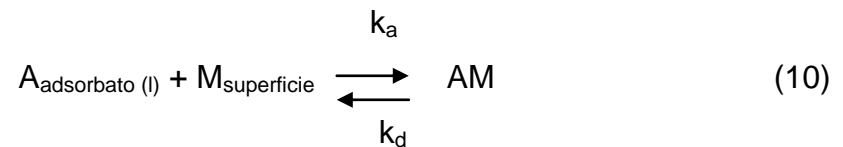
La isoterma de adsorción de Langmuir se basa en los siguientes postulados:

- Las fuerzas de interacción son mayores entre una partícula del adsorbato y el adsorbente que entre dos partículas de adsorbato en la misma fase.

- La superficie del adsorbente es uniforme y regular.

- Cada una de las distintas adsorciones son químicamente independiente entre sí.
- Ocurre la formación de una monocapa.

Los procesos de adsorción entorno a una interfase sólido – líquido pueden representarse mediante la siguiente ecuación química:



De manera que las expresiones cinéticas involucradas en este proceso son:

$$V_d = k_a [A]N(1-\theta) \quad (11)$$

$$V_i = k_d N\theta \quad (12)$$

donde:

k_a : constante de adsorción

k_d : constante de desorción

$[A]$: concentración de la especie A en la fase líquida

$N(1-\theta)$: número de posiciones vacantes

$N\theta$: número de especies adsorbidas

En el equilibrio la velocidad de reacción directa e inversa son iguales de manera que igualando las ecuaciones (7) y (8) se obtiene:

$$k_a[A]N(1-\theta) = k_d N\theta \quad (13)$$

resolviendo y agrupando términos:

$$(k_a/k_d)[A] - (k_a/k_d)[A]\theta = \theta \quad (14)$$

$$(k_a/k_d)[A] = (k_a/k_d)[A]\theta + \theta \quad (15)$$

$$(k_a/k_d)[A] = [(k_a/k_d)[A] + 1]\theta \quad (16)$$

Definiendo la constante de equilibrio K:

$$K = k_a/k_d \quad (17)$$

Sustituyendo la ecuación (14) en la ecuación (13) y despejando t, se obtiene la expresión para la isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K[A]}{K[A] + 1} \quad (18)$$

A continuación se muestra una representación gráfica de la isoterma de Langmuir en su forma no lineal.

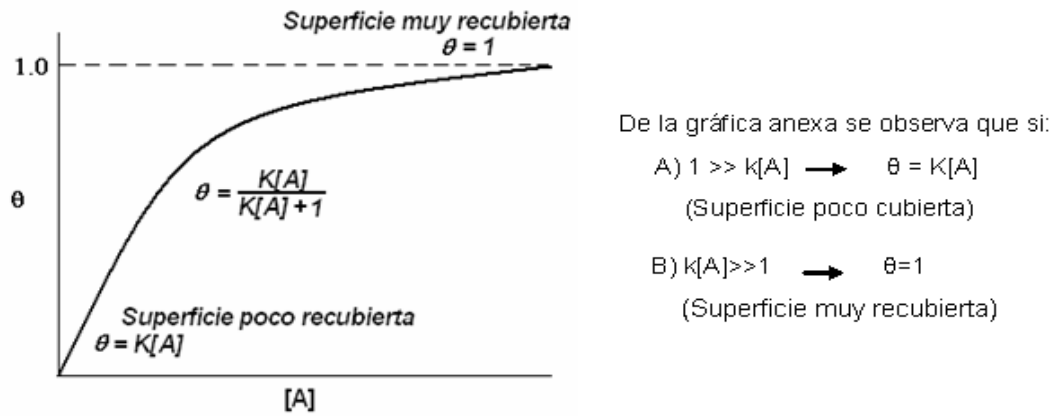


Figura 18. Representación de la Isotherma de Langmuir.

Aparte de la isoterma de Langmuir otros investigadores a lo largo del tiempo han desarrollado otro tipos de isotermas como las isotermas de: Freundlich, Brunauer – Emmet y Teller (BET) y Temkin ^[29,30]. Estas isotermas resultan ser más complejas que la isoterma de Langmuir pues además de considerar que la superficie del adsorbente no es uniforme, ocurren interacciones entre las moléculas adsorbidas y la adsorción ocurre a través de la formación de multicapas.

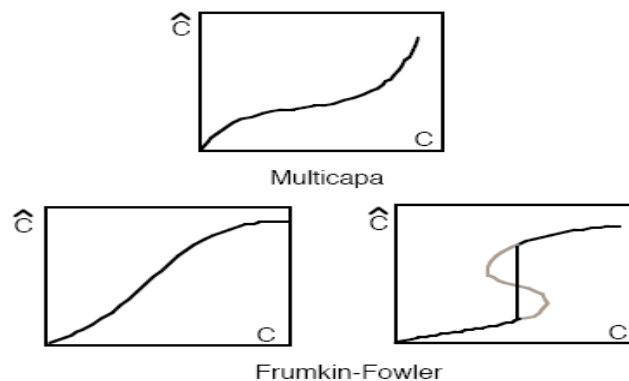


Figura 19. Diferentes tipos de isotermas $\hat{C}_{\text{adsorbida}}$ vs. $C_{\text{fase líquida}}$.

Es totalmente aceptado que la relación colorante sensibilizador y la inyección de electrones entre el electrodo y las moléculas excitadas del colorante son los factores claves para el control de la eficiencia de las celdas solares fotoelectroquímicas.

En el año 2008, Zhang y colaboradores ^[31] realizaron estudios de adsorción del complejo N_3 sobre películas porosas de óxido de zinc, ZnO, con el fin de encontrar la solución al problema de agregación de los colorantes en las películas, lo cual provocaba una disminución de la velocidad de inyección de electrones a la banda de conducción.

Fue llevado a cabo un estudio cinético del proceso de adsorción del colorante, mediante el análisis residual de la solución de N_3 por espectrometría UV-visible (**figuras 20 – 21**).

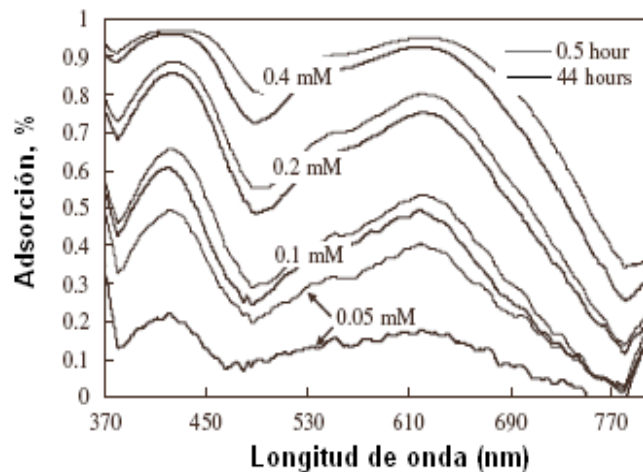


Figura 20. Comparación del espectro de adsorción de la solución residual de N_3 a varias concentraciones iniciales.

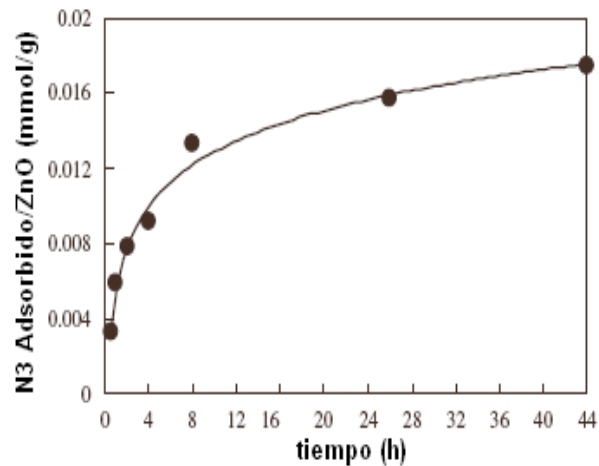


Figura 21. Cantidad de N₃ adsorbido por gramo de película de ZnO. (0,05mM a 25°C).

A través del análisis encontraron que la velocidad de adsorción para altas concentraciones de colorante es mucho menor que la velocidad de adsorción a concentraciones más baja de N₃, debido a una saturación mucho más rápida a concentraciones $\geq 0,1$ mM. A través de la **figura 18**, se observa un segundo estudio de adsorción, donde el periodo de tiempo de adsorción fue variado. Esta representación mostró que la cinética de adsorción fue inicialmente rápida, sin embargo, la velocidad disminuyó lentamente a medida que el sistema alcanzaba el equilibrio. Los resultados experimentales indicaron que el equilibrio fue alcanzado después de 44 h.

Mediante un estudio isotérmico (**figura 22**), se demostró que la adsorción es incrementada a altas temperaturas.

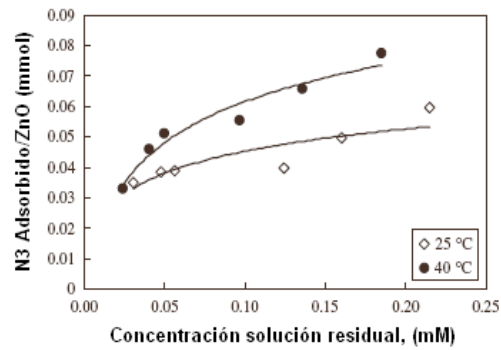


Figura 22. Estudio isotérmico de la solución residual a 25 y 40°C.

Fue empleada la técnica de microscopía electrónica después de los estudios de adsorción para investigar el impacto de la temperatura y la concentración inicial del colorante sobre la agregación de N_3 (figura 23). Se encontró que un incremento de la temperatura reduce el fenómeno de la agregación.

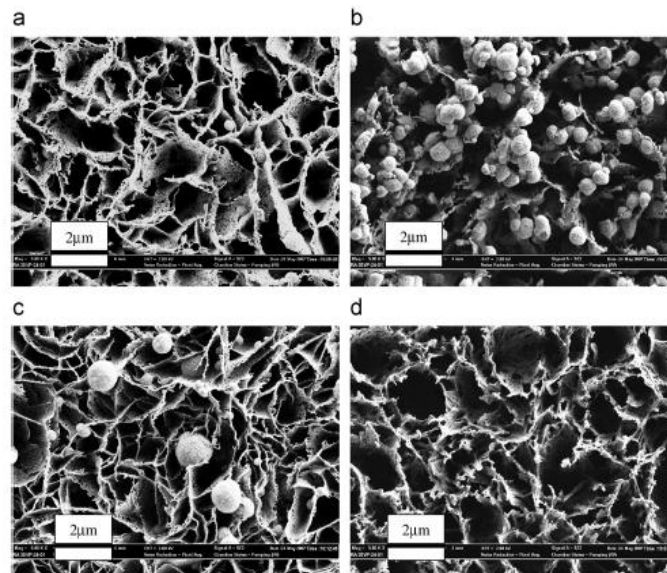


Figura 23. Imágenes obtenidas de a través de microscopía electrónica del complejo N_3 adsorbido sobre el ZnO, bajo diferentes condiciones. (a) 0,05mM, 0,5h, 25°C. (b) 0,05mM, 44 h, 25°C. (c) 0,05mM, 44 h, 40°C. (d) 0,25mM, 44 h, 40°C.

B.7. Electrolitos

La pareja redox en el electrolito es uno de los componentes claves de las celdas solares fotoelectroquímicas, y sus propiedades tienen una gran influencia sobre la eficiencia de conversión y la estabilidad de dichos dispositivos, ya que ellos deben transportar la carga entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo para la regeneración del colorante. Después de la inyección de electrones, la especie donadora en el electrolito debe reducir el colorante oxidado al estado basal tan rápido como sea posible.

Para la elección de este mediador de carga es necesario: ^[17]

- Tomar en cuenta su potencial redox, el cual debe ser apropiado para la regeneración de la molécula excitada.
- La pareja redox no debe exhibir una absorción significativa de la radiación en la zona del visible.
- El solvente debe permitir una rápida difusión de los transportadores de carga, y no deben causar la desorción del colorante sobre la superficie del óxido.

Las propiedades de la pareja redox pueden influenciar la doble reducción del estado oxidado del colorante, así como otros procesos en la celda, incluyendo cinéticas de transferencia electrónica al contraelectrodo, reacciones que dan origen a la corriente oscura, transporte de carga entre el semiconductor y la solución, entre otros. ^[32]

El electrolito usado es dividido en tres tipos: electrolito líquido, cuasi sólido, y electrolito sólido. El electrolito líquido puede ser dividido a su vez en electrolito en solvente orgánico, y electrolito líquido iónico.

Los electrolitos de solventes orgánicos son ampliamente utilizados he investigados debido a su baja viscosidad, rápida difusión iónica, alta eficiencia, fácil diseño, y alta estabilidad en el electrodo semiconductor. La composición de estos electrolitos incluye solventes orgánicos, parejas redox, y aditivos. Los solventes orgánicos utilizados comúnmente son los nitrilos, como el acetonitrilo, valeritrilo, 3-metoxipropionitrilo, y esterres, como carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), γ -butirolactona. La mejor pareja redox utilizada es I_3^-/I^- . Sin embargo, se han utilizado parejas como Br^-/Br_2 , $SCN^-/(SCN)_2$, $SeCN^-/(SeCN)_2$, etc.

Cationes alquil imidazolio y Li^+ han sido utilizados como contraiones de la pareja I_3^-/I^- . El catión alquílico puede ser adsorbido sobre la superficie del semiconductor para formar la capa de Helmholtz, la cual restringe el contacto del triioduro y la película del óxido, impidiendo la recombinación entre la especie reductora y los electrones en la banda de conducción del semiconductor. Como resultado de este hecho, el factor de llenado y la eficiencia de conversión mejoran. Por otro lado, la alta solubilidad de este catión en solventes orgánicos y la alta actividad del ioduro incrementó la eficiencia de la luz incidente y la fotocorriente, así como la estabilidad del sensibilizador.

El aditivo comúnmente utilizado en los electrolitos es la 4-ter-butilpiridina (TBP) y el N-metilbenzimidazol (NMBI). La adición de estos aditivos suprime la corriente oscura y mejora la eficiencia de conversión fotoeléctrica. El TBP podría reducir la recombinación de electrones entre la banda de conducción del semiconductor y las especies aceptoras

en el electrolito, por medio de la coordinación entre el átomo de N y el ión Ti en estado de coordinación incompleto sobre la superficie de la película de TiO₂.

La más alta eficiencia ha sido obtenida con electrolitos en solventes orgánicos, debido a la eficiente infiltración del electrolito en la película nanocristalina. Sin embargo, las celdas solares basadas en electrolitos orgánicos tienen la desventaja de ser menos estables en el tiempo, dificultad en el proceso de sellado, derrames y pérdida del electrolito debido a la volatilidad de los solventes.

La solidificación de los electrolitos previene el derrame y fuga del electrolito, por tal razón las celdas solares con electrolitos en estado sólido son prometedoras para aplicaciones prácticas. Con este objetivo, muchos estudios se han enfocado en remplazar los electrolitos líquidos por materiales orgánicos e inorgánicos en estado sólido conductores de huecos, tales como, semiconductores tipo-p, electrolitos de líquidos iónicos y electrolitos poliméricos^[33]. Sin embargo, las eficiencias de conversión no son comparables con los obtenidos para celdas solares líquidas.

Muchos semiconductores tipo-p deben satisfacer diversos requerimientos:

- Deben ser capaz de transferir huecos desde la molécula sensibilizante después que el colorante ha inyectado electrones al TiO₂; para ello la banda de valencia del semiconductor debe estar localizada por encima del nivel fundamental del colorante.

- Debe ser capaz de depositarse en los poros de la capa nanocristalina.

- Disponibilidad de un método para depositar el semiconductor tipo-p en la monocapa del colorante.
- Debe ser transparente en el espectro del visible, o si absorbe luz debe ser eficiente en la inyección de electrones como el colorante.

Compuestos de cobre como CuI, CuBr o CuSCN, cumplen con todos esos requerimientos. ^[34]

Yang y col., en el año 2007 ^[35], fabricaron una celda solar de TiO₂ fotosensibilizada con N₃, depositando una fina película de p-CuI como conductor de huecos. Un decaimiento de la fotocorriente al transcurrir un lapso mayor a 3 horas fue atribuido al rápido deterioro de la película p-CuI. Se obtuvo una eficiencia de conversión del 3,7%.

Celdas solares en estado sólido, basadas en semiconductores tipo-p de CuSCN son más estables, ya que este no se descompone a SCN⁻ y no hay indicación de una excesiva estequiometría de SCN⁻ en la superficie cristalina del complejo. Sin embargo, el rendimiento de las celdas ha sido mucho más bajo que las de CuI debido a la baja conductividad de huecos.

En años recientes han sido investigados y utilizados líquidos iónicos como electrolitos, los cuales presentan diversas ventajas, como: buena estabilidad química y térmica, imperceptible presión de vapor, no son inflamables, alta conductividad iónica, alta solubilidad de materiales orgánicos e inorgánicos, y una amplia ventana electroquímica.

Los líquidos iónicos son sales de forma fundida, las cuales se encuentran en estado líquido a bajas temperaturas, muchas de éstas a temperatura ambiente o más bajo, y

están compuestas por iones. Entre los principales líquidos iónicos podemos mencionar los imidazoliums, amonios, piridinius, picolinos y fosfonio.

Kubo y col., en el año 2002 ^[36], investigaron las propiedades físicas y fisicoquímicas del ioduro de 1-alkil-3-metilimidazolio (cadena alquílica de C3 - C9). Ellos encontraron que la viscosidad de la sal fundida aumenta con el incremento de la cadena alquílica debido a las fuerzas tipo van der Waals. La conductividad de la sal fundida disminuye con el aumento de la viscosidad, ya que la difusión iónica en los líquidos depende de esta propiedad física.

Berginc y col., en el año 2007 ^[37], evaluaron el rendimiento de las celdas solares fotoelectroquímicas empleando como electrolitos los líquidos iónicos PMII, EMI-DCA, y BMI-TFB, y diferentes concentraciones de ioduro en un rango de temperatura comprendido entre los 5 - 55°C. Los resultados obtenidos arrojaron que un incremento de la temperatura es beneficioso para la difusión del triioduro, pero por otro lado, provoca un aumento de la probabilidad de reacciones de recombinación, lo que reduce la colección de corriente a altas temperaturas. Ambos procesos son iguales cuando la fotocorriente en cortocircuito alcanza un máximo, este se localizó a 35°C. Por otra parte fue observado un desplazamiento del máximo a temperaturas menores cuando se incrementaba la concentración de ioduro. La conversión de eficiencia se encuentra básicamente dominada por la temperatura.

Para celdas solares basadas en líquidos iónicos, se han encontrado eficiencias de alrededor del 6,6%. En la figura 24, se muestran varias estructuras de algunos líquidos iónicos empleados en celdas solares fotoelectroquímicas.

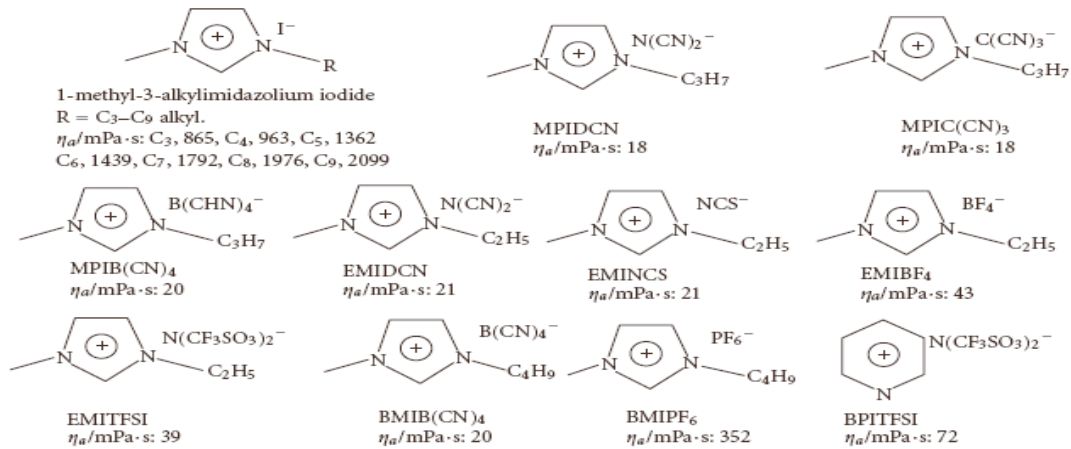


Figura 24. Estructura y viscosidad de diversos líquidos iónicos.

El uso de polímeros conductores como electrolitos o materiales para electrodos es un atractivo concepto que data del año 1960, debido a la relativa alta conductividad iónica de los electrolitos poliméricos, así como su fácil solidificación.

Ren y col., en el año 2002 ^[38], fabricaron celdas solares con redes poliméricas de polietilenglicol, las cuales mostraron una eficiencia del 3,6%. Fue concluido que el peso molecular de los segmentos del polímero era importante para la conductividad, y así la eficiencia de la celda.

Por reacciones de entrecruzamiento entre los grupos reactivos de oligómeros de trimetacrilato de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), han sido formado redes poliméricas tridimensionales, las cuales han mostrado una eficiencia de 8,1%.

B.8. Transferencia electrónica

El funcionamiento de las celdas fotoelectroquímicas se basa en una serie de reacciones de transferencia de carga entre el colorante, el semiconductor y el electrolito.

Las celdas fotoelectroquímicas son construidas al depositar partículas del semiconductor, sobre un soporte de vidrio recubierto con una capa de óxido conductor transparente, por ejemplo, el ITO (Indium-tin oxide). Este electrodo conductor transparente es el encargado de recibir la corriente de la celda solar. La película porosa del óxido semiconductor debe poseer una gran superficie interna, la cual es cubierta con una monocapa de colorante inorgánico u orgánico, el cual es responsable de la absorción de la radiación y la posterior transferencia electrónica. Todo este sistema constituye el fotoánodo o fotocátodo.

Entre el cátodo (contraelectrodo) y el fotoánodo se encuentra el electrolito a emplear, generalmente una pareja redox en solución, como el yoduro (I^-) y triyoduro (I_3^-). La celda representada en la figura 25, muestra la intercalación del semiconductor-colorante-electrolito entre el soporte conductor y el contraelectrodo.

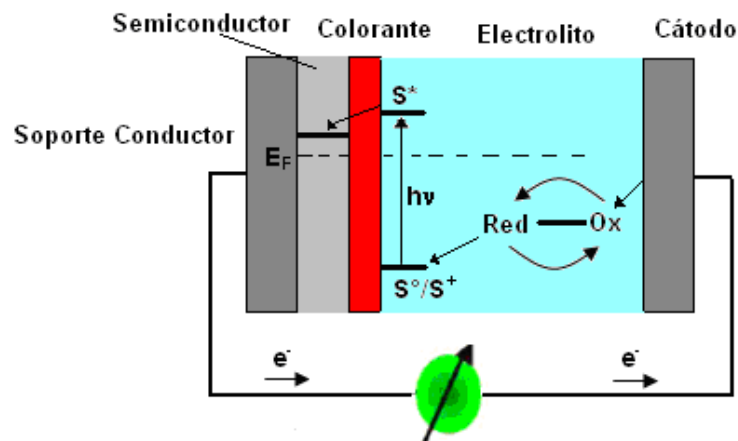


Figura 25. Representación de una celda solar fotoelectroquímica tipo-n.

Inicialmente las moléculas del colorante adsorbido, se encuentran en un estado basal o fundamental S^0 , en condiciones de iluminación, ocurre la absorción de fotones a una apropiada longitud de onda, provocando la excitación de la molécula a un estado, S^* . Las moléculas excitadas inyectan electrones a la banda de conducción del semiconductor a una alta velocidad, durante este proceso las moléculas del colorante son oxidadas a cationes, S^+ . Los electrones en la superficie del óxido migran del sólido al electrodo de vidrio y luego fuera de la celda. Esos electrones entran al contra-electrodo donde reducen la especie oxidante, por ejemplo, de I_3^- a I^- . Los iones reducidos, I^- , son transportados a través de la solución electrolítica por difusión, restituyendo la forma basal de la molécula oxidada al entrar en contacto con esta. Este ciclo produce la conversión de energía lumínica en energía eléctrica. Por otro lado en este proceso los electrones que se encuentran en el borde de la banda de conducción del semiconductor pueden ser recombinados con la molécula colorante oxidada o con especiesceptoras de electrones en la solución electrolítica, lo que disminuye la eficiencia de las celdas. ^[39]

El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor y el potencial redox del electrolito.

Hara y col., en el año 2003 ^[22], estudiaron la cinética del sistema de recombinación de carga para la estructura NKX-2311 adsorbida sobre TiO_2 . La molécula NKX-2311 absorbe el flujo de fotones incidentes, pasando de esta manera del estado basal al estado excitado debido a una transición intramolecular $\pi-\pi^*$, produciéndose inmediatamente una inyección de electrones a la banda de valencia del semiconductor antes de que ocurra la relajación de la molécula, el tiempo de vida de la emisión es de alrededor de 1,9ns. El colorante oxidado acepta electrones de la especie electrolítica I^- , la cual regenera el estado fundamental de la molécula adsorbida, y a su vez se reduce a I_3^- , (**figura 26**).

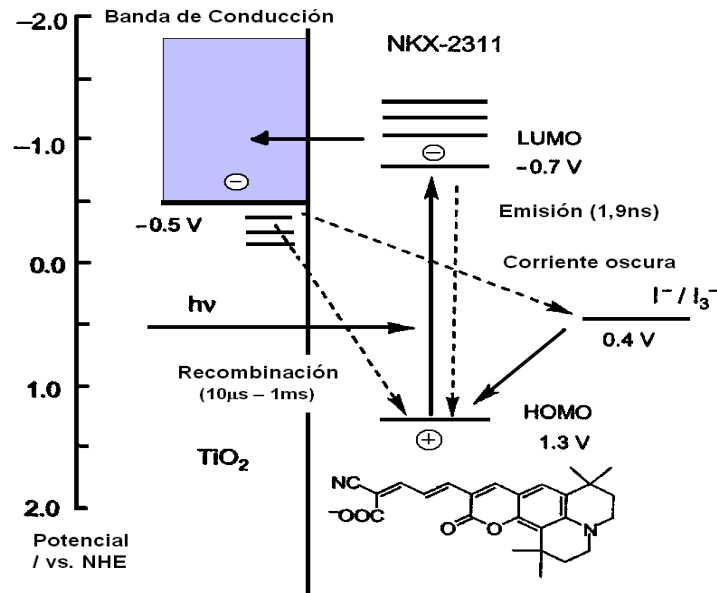


Figura 26. Esquema del diagrama de energía para una celda fotoelectroquímica basada en un electrodo nanocrystalino de TiO_2 , colorante de NKX-2311, y una pareja redox, I^-/I_3^- .

Existen dos procesos que disminuyen la ejecución de una celda: la recombinación, donde ocurre la reducción del colorante oxidado por la inyección electrónica desde el TiO_2 , y la corriente oscura, la cual corresponde a la reducción de I_3^- por la inyección de electrones desde la banda de conducción del óxido. Por lo tanto, los electrones inyectados son transportados al contraelectrodo antes de que el proceso ocurra. El proceso de recombinación entre los electrones inyectados a la banda de conducción del semiconductor y el colorante ocurre en el rango de $10 \mu\text{s}$ a 1ms , lo cual indica que el proceso es lento, considerando que la inyección electrónica desde el colorante a la banda de conducción es del orden de los femtosegundos a picosegundos. Para una efectiva separación de carga, el proceso de recombinación debe ser mucho menor que la transferencia electrónica desde el I^- al colorante oxidado. Esta transferencia está ubicada en los 100ns para el complejo N_3 sobre TiO_2 . Para esta celda se obtuvo una eficiencia de conversión del 5,2%.

Es muy importante observar que en las celdas fotoelectroquímicas tipo-n, el nivel de energía más alto desocupado, LUMO, del colorante presenta un potencial de oxidación mayor que la banda de conducción del semiconductor. Así como, el potencial de reducción de la pareja redox, se encuentra localizado por encima del nivel de energía HOMO del colorante, pero debajo de la energía del nivel de Fermi del semiconductor, E_F .

Los semiconductores tipo-p se comportan como un fotocátodo, es decir, ahora los electrones son los portadores minoritarios, los cuales son impulsados por el campo eléctrico actuante en la región de carga espacial hacia la superficie y dentro de la banda de conducción. Al incidir una energía de $h\nu$, sobre el colorante adsorbido ocurre la excitación de la molécula produciendo una transferencia electrónica al primer estado excitado, S^0 . En este proceso ocurre la inyección de huecos, que no es más que la transferencia electrónica de la banda de valencia del semiconductor al orbital vacante HOMO de la molécula fotoexcitada. Los huecos inyectados difunden a través del contacto, y los electrones fotoexcitados desde el HOMO al LUMO son transferidos a la forma oxidada del electrolito, I_3^- , dando lugar a la correspondiente transferencia de carga reductiva. Los electrones provendrían del contra-electrodo, que ahora, actuaría como ánodo reversible frente al sistema redox utilizado (**figura 27**).

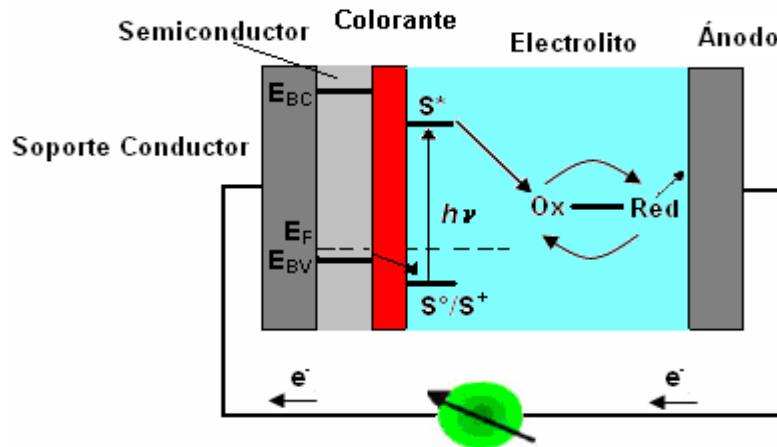


Figura 27. Representación de una celda solar fotoelectroquímica tipo-p.

Sumikura y col., en el año 2007 ^[40], estudiaron el efecto de la ubicación de los niveles de energía HOMO y LUMO de diferentes colorantes adsorbidos sobre un semiconductor tipo-p de CuO, con respecto a la banda de conducción y de valencia de este óxido, (figura 28).

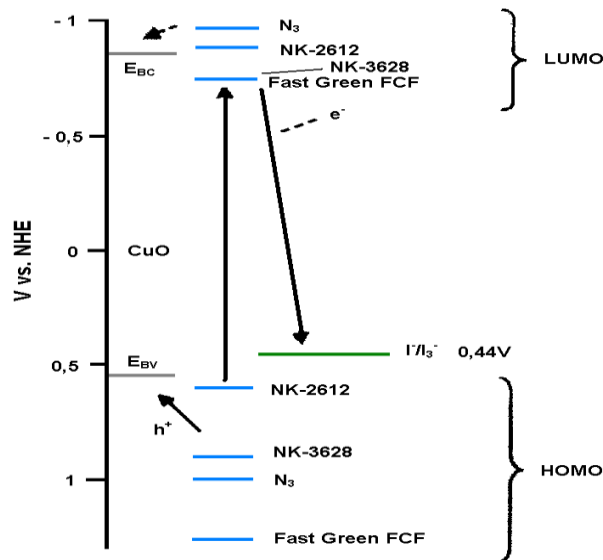


Figura 28. Diagrama de energía de diversas tinturas y del semiconductor CuO.

Fue observado que a medida que el orbital HOMO presentara un potencial de oxidación mayor que la energía de banda de valencia del semiconductor, la inyección de huecos resulta más rápida, provocando un mayor rendimiento de la celda. Por lo tanto, se obtuvo que el colorante Fast Green FCF, inyecta huecos de una forma más rápida a la banda de valencia.

Por otro lado, el nivel LUMO de la molécula adsorbida debe presentar un potencial de oxidación menor que la energía de la banda de conducción del CuO, minimizando de esta manera los procesos de recombinación, los cuales se llevan a cabo mediante la inyección de electrones foto excitados a la banda de conducción. Una baja

sensibilización del colorante y de la corriente anódica, es exhibida por el complejo N_3 , debido a que el nivel energético del orbital LUMO es más negativo que el máximo de la banda de conducción del CuO. Los niveles LUMO del Fast Green FCF y NK-3628 son más bajos que la E_{BC} , por lo que el proceso de recombinación disminuye, y aumenta la eficiencia de conversión.

C. Objetivos

C.1. Objetivos generales:

- Estudiar la relación existente entre la densidad de número de núcleos, N_o , y el tamaño de los núcleos del semiconductor de CuO con la corriente originada en el sistema fotoelectroquímicos.
- Determinar la influencia del espesor de la película del óxido en la zona de la banda prohibida del semiconductor.
- Estudiar el proceso de adsorción del colorante en la película del óxido semiconductor, CuO.

C.2. Objetivos específicos:

- Formación del semiconductor de CuO mediante electrodeposición, variando el número de núcleos y tamaño de los núcleos de óxido.
- Determinación de la brecha de banda para las películas de CuO de diferentes espesores.
- Elección del colorante. Determinación de la energía HOMO y LUMO.
- Medir la fotocorriente del sistema fotoelectroquímico.

D. Metodología Experimental

D.1. Materiales

Tabla 4. Reactivos empleados en la metodología experimental.

Reactivo	Pureza	Proveedor
Ácido Sulfúrico – H_2SO_4	95 – 97%	Riedel de-Haën
Alúmina en polvo para metalografía - 5.0 , 1.0, 0.3 y 0.05 μm		Leco
Azul de bromofenol	99,9%	Merck
Azul de metileno	99,9%	Fluka AG, Buchs SG
Buffer de bórax - $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 9,18 \pm 0,02. T=25 °C		Fisher Gram - Pac
Coomassie (Brillant Blue R-250) – $C_{45}H_{44}N_3NaO_7S_2$	98, 0%	
Fast Green, FCF – $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_{10}S_3$	99,9%	Sigma
Ferricianuro de Potasio – $K_3Fe(CN)_6$	99,0 %	AnalaR
Oxido de cobre (II) polvo p.a - CuO	99,0 %	Merck
Porfirina de Mn (MnTMPyP) – $C_{44}H_{42}MnN_8$	>95,0%	Lab. equilibrio de solución - UCV
Sulfato de cobre penta hidratado - $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	99,0 %	Scharlau
Sulfato de sódio anhidro – Na_2SO_4	99,4 %	J. T. Baker

D. 2. Limpieza del material

El contra electrodo de Pt, fue sometido al flameado en una llama de hidrógeno. Una vez llevado a cabo este procedimiento se procede a realizar la voltametría cíclica del platino, Pt, en ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0,5 M; para verificar la limpieza del electrodo, y a su vez el estado del electrodo de referencia. Se realizan 50 ciclos en el medio, con una ventana de potencial que va desde los -0,25 V a 1,3 V, y una velocidad de barrido de 100 mV/s.

El material de vidrio empleado, celdas, beakers, balones, entre otros, son lavados con una solución de permanganato de potasio, a fin de eliminar cualquier resto de compuesto orgánico adherido a las paredes del material de vidrio; seguido de un lavado con solución piraña, ácido sulfúrico – peróxido de hidrógeno, en proporción 1:5, de manera de limpiar el material de cualquier tipo de trazas inorgánicas presentes. Para finalizar se lava todo el material con agua destilada.

D.3. Formación del semiconductor

La electrodeposición de $\text{Cu}_{(s)}$ es estudiada usando tres electrodos en una celda electroquímica de un solo compartimiento, la cual contiene una solución acuosa de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 30 mM, sulfato de sodio, Na_2SO_4 , 1 M, y ácido sulfúrico 0,5 M, el cual garantizará un pH ácido en la solución de trabajo. El contra electrodo, es un alambre de platino, el electrodo de trabajo una barra de carbono vítreo ($0,28 \text{ cm}^2$), y el de referencia es un electrodo saturado de Calomel (ESC). Las soluciones son preparadas con agua Nanopure ($\rho=17,7 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

La barra de carbono vítreo es sellada en un tubo de vidrio cilíndrico mediante el empleo de una resina epóxica, Araldite, obteniendo de esta forma el electrodo de trabajo. Posteriormente éste se sometió a la pulitura con alúminas de 5, 1, 0,3 y $0,05 \mu\text{m}$, a fin de homogenizar la superficie; y, se colocó en ultrasonido durante 20 minutos de manera de eliminar los restos de alúmina adheridos a la superficie del electrodo. Se realizó limpieza mecánica después de cada electrodeposición.

La electrodeposición de $\text{Cu}_{(s)}$ se realiza en un proceso de dos pulsos potencioestáticos, bajo una condición inicial de 0,1 V vs. un electrodo de Cu, electrodo de pseudo referencia. El primer pulso se encuentra en un intervalo comprendido entre los -0,064 y -0,104 V de sobre potencial, durante un periodo de 20 segundos. Para el segundo pulso se aplica un sobre potencial de -0,02 V durante 120 segundos.

Esta electrodeposición se realiza bajo dos condiciones: (1) variación del sobrepotencial del primer pulso manteniendo el segundo pulso constante, (2) variación del tiempo de duración del segundo pulso manteniendo el sobrepotencial del primer pulso constante.

Una vez conseguida la electrodeposición de los núcleos de $\text{Cu}_{(s)}$, se procede a la oxidación electroquímica, formando de esta manera el óxido cúprico, CuO . Para ello se emplea una solución acuosa básica, compuesta de Na_2SO_4 0,1M, y un buffer de bórax el cual le confiere a la solución un $\text{pH}=9$. Se aplica un potencial de 0,6 V durante 60 segundos, con una condición inicial de potencial de -0,5 V vs. el electrodo saturado de Calomel. La superficie es lavada suavemente con agua destilada, con el objeto de arrastrar el exceso de solución básica.

En la **figura 29**, se puede observar el procedimiento citado anteriormente de manera esquemática.

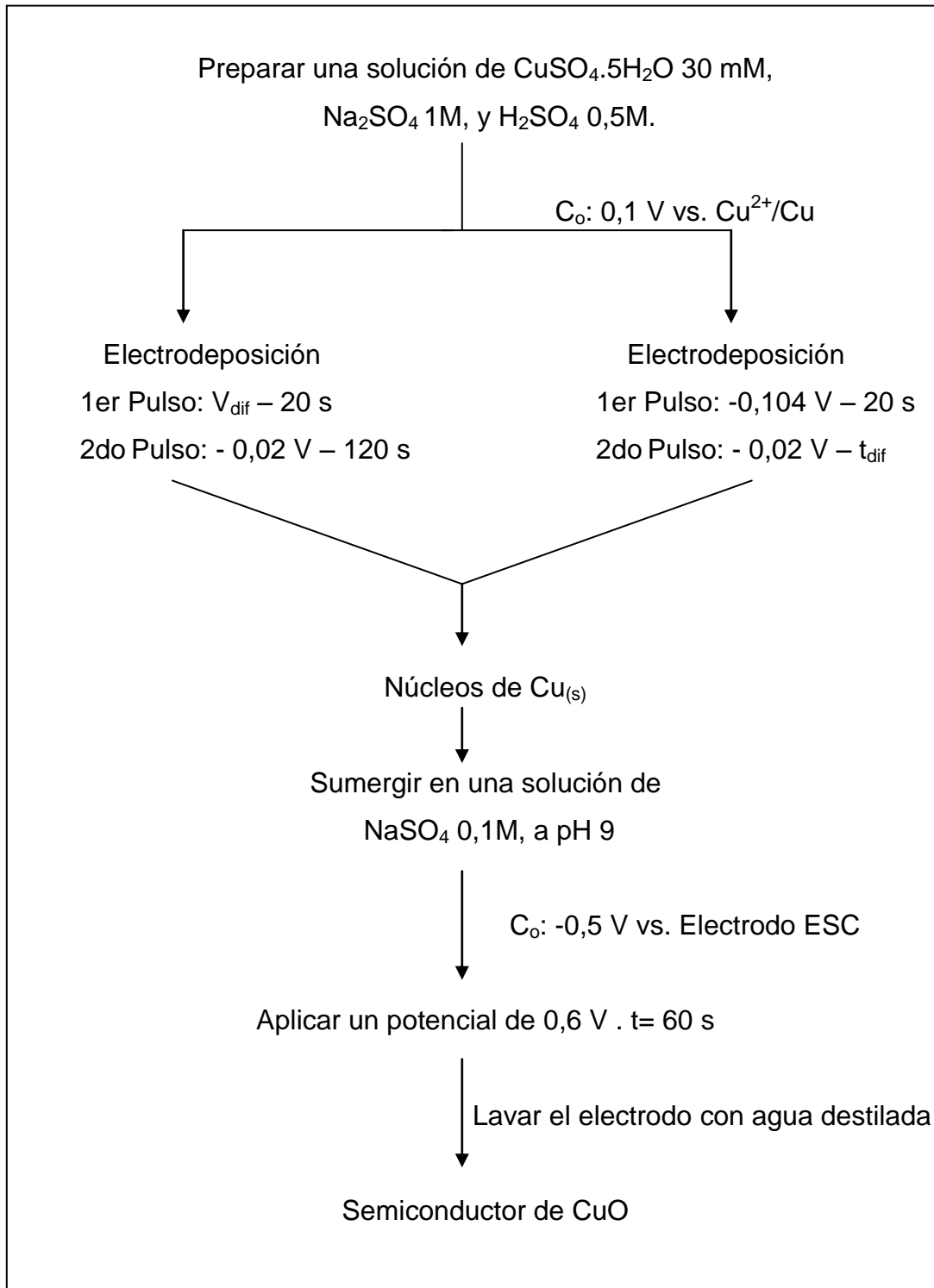


Figura 29. Esquema para la formación del óxido semiconductor, CuO .

D.4. Determinación de la energía de los orbitales HOMO y LUMO de los colorantes

A través de una configuración de celda con un solo compartimento de tres electrodos, se realizaron voltametrías cíclicas a diversas soluciones de 1mM de los colorantes bajo estudio, a fin de determinar el potencial de oxidación, E_{ox} , de las moléculas. Como segundo paso se determinó la longitud de onda a la cual el colorante presentaba el máximo de absorción, para lo cual se empleó la espectroscopia de absorción molecular en el visible, se realizó un barrido comprendido entre los 400 – 820nm. La energía del orbital LUMO de dichas moléculas es determinado mediante la diferencia de $E_{ox} - E_g$, **(figura 30)**.

Se empleó un electrodo de referencia de Calomel, un alambre de Platino como contraelectrodo, y un electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo. Las soluciones son burbujeadas con Ar durante 5 minutos.

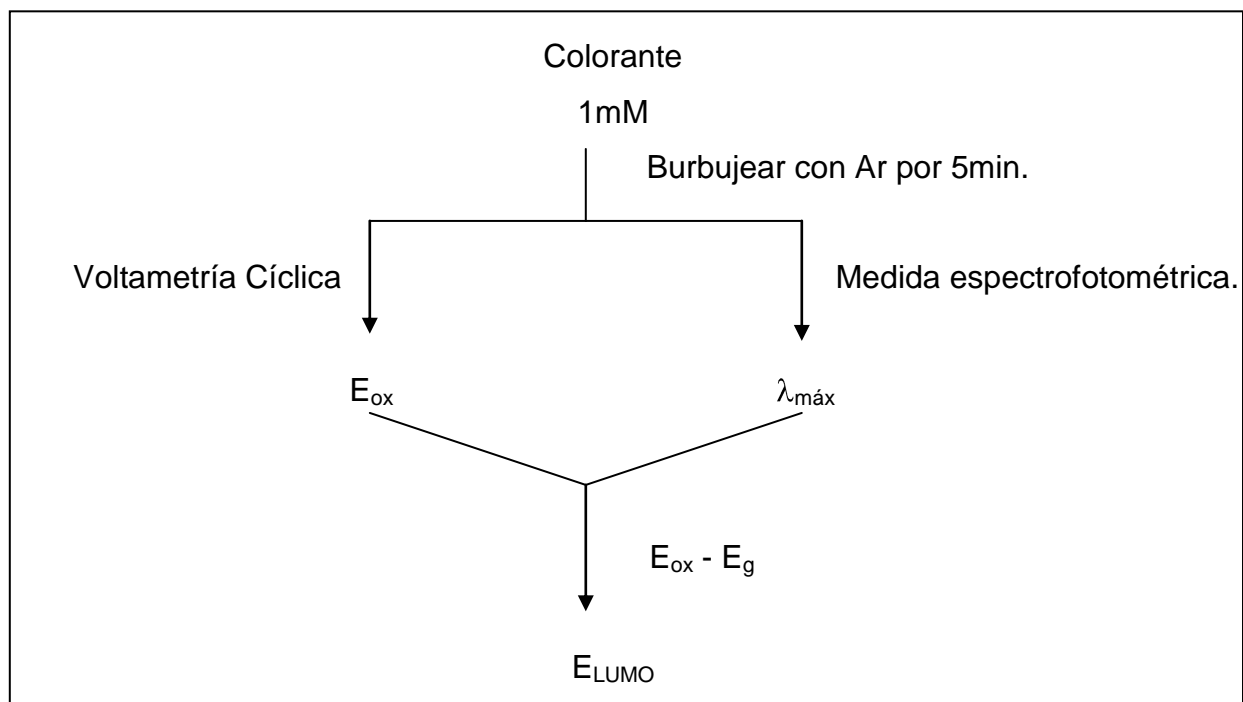


Figura 30. Esquema de la determinación de la energía orbital HOMO y LUMO de diversos colorantes.

D.5. Análisis del tamaño de partículas del CuO

Tabla 5. Condiciones para el análisis del CuO. 5000 mediciones promedio.

Densidad, ρ	6,31 g/cm ³
Índice de refracción, n	2,5
Velocidad de bombeo	2500 rpm
Desplazamiento ultrasónico	15
Oscurecimiento *	21,3%

* Disminución de la intensidad del haz del laser incidente a una concentración dada del sistema en estudio. Porcentaje optimo de oscurecimiento = 15 – 30 %

D.6. Estudio del proceso de adsorción del colorante seleccionado

Se realizaron voltametrías cíclicas a una serie de soluciones acuosas del colorante seleccionado, 100 - 2000 ppm, que contienen Na_2SO_4 0,1 M, como electrolito soporte. Se empleó un electrodo de Pt como contra electrodo, carbono vítreo como electrodo de trabajo, y como electrodo de referencia el ESC.

Con los datos obtenidos se realizó una representación gráfica de la corriente pico, I_p , en función de la concentración de colorante, C (ppm).

Por otra parte, se midió por espectroscopia de absorción molecular, un conjunto de patrones del colorante, 0,5 – 10 ppm, con lo cual se construyó una curva de calibración, que posteriormente fue utilizada para la construcción de la isoterma de adsorción del colorante sobre CuO. Se colocó en contacto por 2 hora diversas soluciones del colorante, en un rango de concentraciones comprendidas entre 0,07 a 20 ppm, con 0,1 g de CuO comercial, el registro de las variaciones ocurridas por el fenómeno de adsorción se realizaron por medidas de UV-visible. Se representó el número de moles de colorante adsorbido por gramos de óxido en función de la concentración en equilibrio de la especie adsorbida; de esta manera se logró determinar la constante de equilibrio para este sistema en estudio.

En la **figura 31**, se puede observar esquemáticamente el procedimiento citado anteriormente para el estudio del proceso de adsorción del colorante sobre la película de CuO y el carbono vítreo.

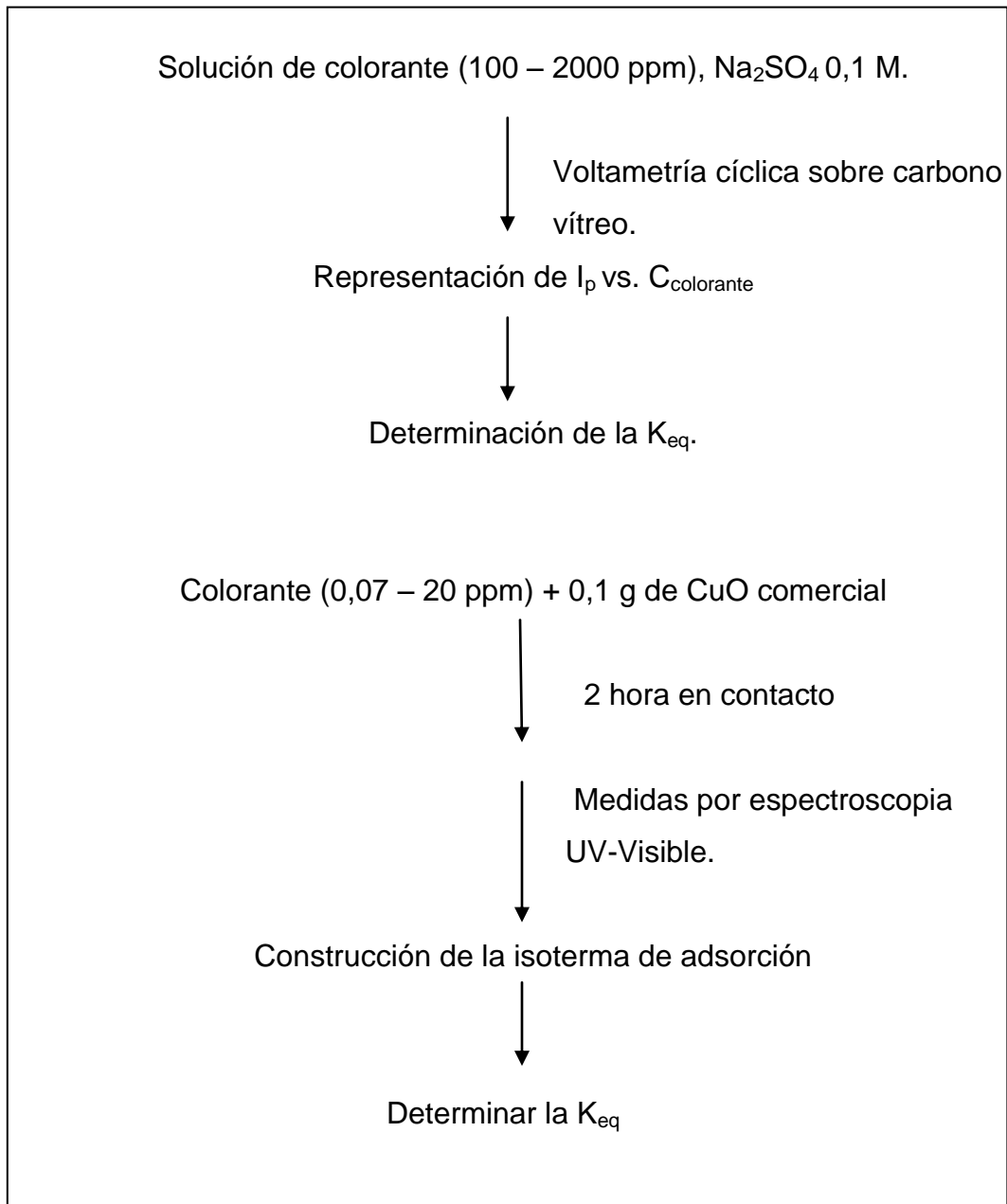


Figura 31. Esquema del estudio del proceso de adsorción del colorante sobre la película de CuO y el carbono vítreo.

D.7. Estudio de absorción molecular para películas de CuO de diferentes radios

Se midió la luz reflejada en el Uv-visible a películas de oxido semiconductor de diferentes radios; se realizó un barrido de longitudes entre los 200 y 900 nm. El blanco tomado para estos experimentos fue un electrodo de carbono vítreo previamente pulido con alúmina de diferentes tamaños.

Para dichas medidas fue necesario colocar un sistema de dos espejos que permitiesen desviar el haz que sale de la fuente en un ángulo adecuado de forma que este incidiese directamente sobre la superficie del CuO, para posteriormente ser reflejado en un segundo espejo que dirigiese el haz de radiación al detector. La base para las medidas de reflectancia fue colocada en el espectrofotómetro Agilent de arreglo de diodos.

De estos espectros fue determinada la dependencia de la integral del espectro de absorción con el tiempo de crecimiento de los núcleos.

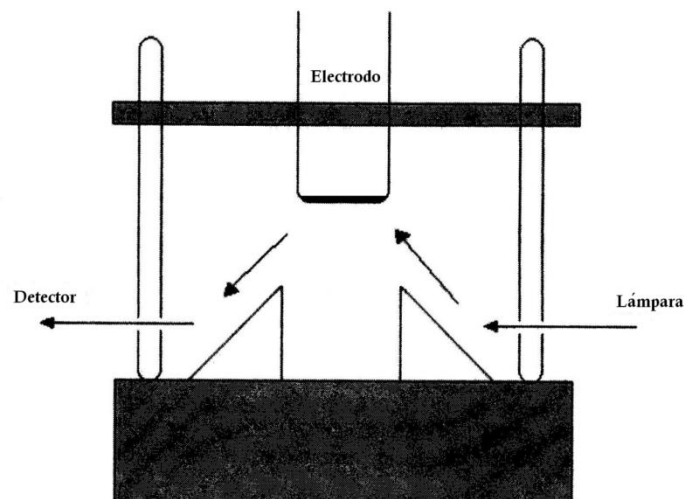


Figura 32. Montaje experimental para las medidas de absorción.

D.8. Medida de la corriente en condiciones de iluminación y ausencia de iluminación

Se dispuso de una celda de un compartimiento con un sistema de tres electrodos, un contraelectrodo de Pt, un electrodo de referencia de Calomel, y el semiconductor, CuO.

Se empleó una solución electrolítica de Na_2SO_4 0,1 M pH 9. Se realizaron barridos lineales en un rango comprendido entre los 0,1 – 0,8 V, a una velocidad de 10 mV/s. Estas medidas son realizadas en ausencia de iluminación.

Se empleó una solución electrolítica acuosa compuesta ferricianuro de potasio, 0,5 mM, y Na_2SO_4 como electrolito soporte. Se realizaron barridos lineales en un rango comprendido entre los 0,1 – 0,8 V, a una velocidad de 10 mV/s. Estas medidas son realizadas bajo condición de iluminación.

El electrodo de trabajo, CuO, formado a una condición fija, fue sumergido en una solución del colorante seleccionado a una concentración de 2000 ppm durante 1 hora, a fin de conseguir una máxima adsorción de estas moléculas sobre la superficie del semiconductor.

Se realizaron voltametrías lineales a tres sistemas bajo dos condiciones, (1) con núcleos de CuO sin iluminación, (2) con núcleos de CuO bajo iluminación, y (3) con núcleos de CuO más el colorante adsorbido, bajo iluminación.

Se empleó para las medidas bajo iluminación, es un laser verde 30mW que emite a una longitud de onda de 532 nm, un arreglo de leds (*light emitter diode*) de luz blanca, y un laser de luz roja; para dichas medidas se hace incidir de manera frontal el haz de radiación al fotocátodo.

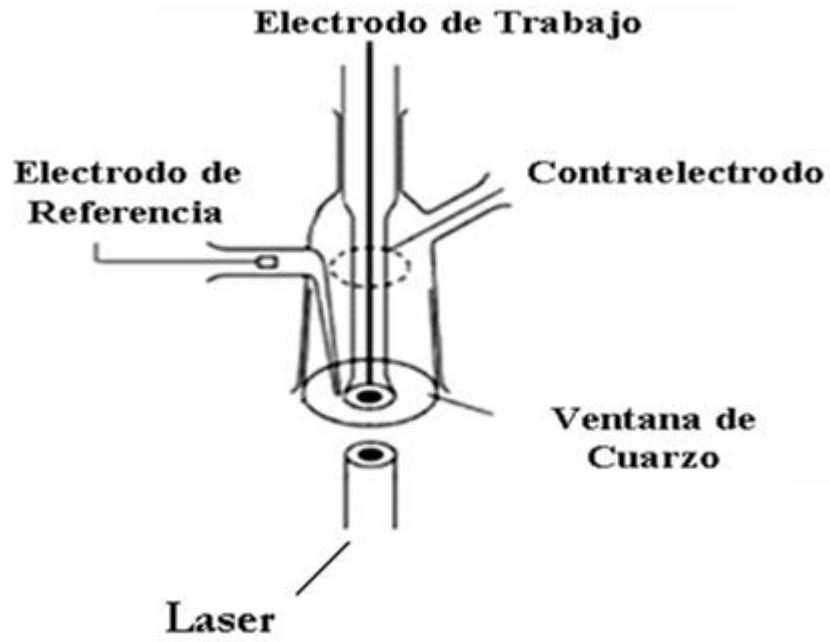


Figura 33. Montaje para las medidas de fotocorriente.

D.7. Equipos empleados

- 1) Potenciostato – Galvanostato Modelo 273A.
EG&G Princeton Applied Research



Figura 34. Potenciostato – Galvanostato Modelo 273A.

Microscopia Óptica.

- 2) Microscopio metalográfico de tipo invertido.
Programa de captura de imágenes: MAXDVR.



Figura 35. Microscopio metalográfico de tipo invertido.

Espectrometría de Absorción molecular UV-visible y Medidas de Reflectancia

3) Agilent 8453 UV-visible

Espectrofotómetro de arreglo de diodos.

Lámpara: Tungsteno - Deuterio

Rango de longitud de onda: 190 – 1100 nm.



Figura 36. Espectrómetro de absorción molecular UV-visible.

Analizador de tamaño de partículas

4) Mastersizer Micro.

Suspensiones líquidas, emulsiones y polvos secos en suspensión.

Rango de tamaño: 0,31 – 301 μm .



Figura 37. Medidor de tamaño de partículas.

E. Resultados y Discusión

E.1. Formación del semiconductor: nucleación y crecimiento electroquímico

La electrodeposición es un método ampliamente utilizado para la formación de nuevas fases, en el presente trabajo especial de grado se empleó dicha técnica para la nucleación, crecimiento y obtención del semiconductor de oxido cúprico, CuO.

En la **figura 38** se muestra el diagrama de Pourbaix para el sistema Cobre – Agua a 25 °C. Este diagrama es una representación gráfica de la dependencia o variación del potencial en función del pH, estableciendo así varias zonas donde diferentes especies químicas del cobre son termodinámicamente estables.

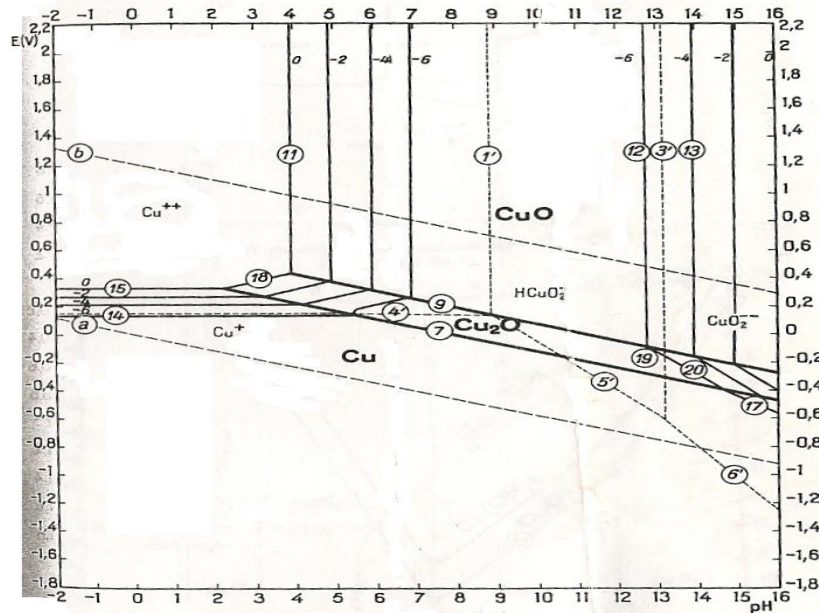
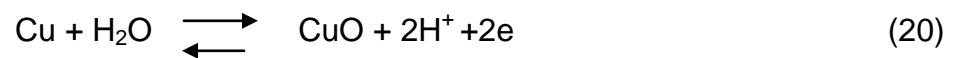


Figura 38. Diagrama de equilibrio Potencial – pH para el sistema cobre – agua, a 25 °C. [41]

La formación del semiconductor se llevo a cabo en dos etapas: la primera constó de la nucleación y crecimiento electroquímico del cobre metálico, $\text{Cu}_{(s)}$, a partir de una solución de CuSO_4 en medio ácido (19); la segunda etapa comprendió la oxidación vía electroquímica del metal formado previamente (20), para lo cual se trabajó a un pH 9, regulado por el empleo de electrolito soporte en una solución buffer.



En la **figura 39**, se presenta la voltametría cíclica correspondiente al CuSO_4 en medio ácido con respecto al electrodo saturado de Calomel. Se pueden observar dos picos en dicho voltagrama, el pico (I) asociado al proceso de reducción de los iones Cu^{+2} presentes en solución para formar cobre metálico, Cu , ubicado a un potencial aproximado de $-0,104 \text{ V}$; mientras que el pico (II), observado a $0,15 \text{ V}$, representa la oxidación de Cu a iones Cu^{+2} . El entrecruzamiento característico (*“nucleation loop”*) de los procesos de electrocristalización ocurre a un potencial $\approx 0,01 \text{ V}$, a partir del cual la velocidad de nucleación y crecimiento se hace apreciable.



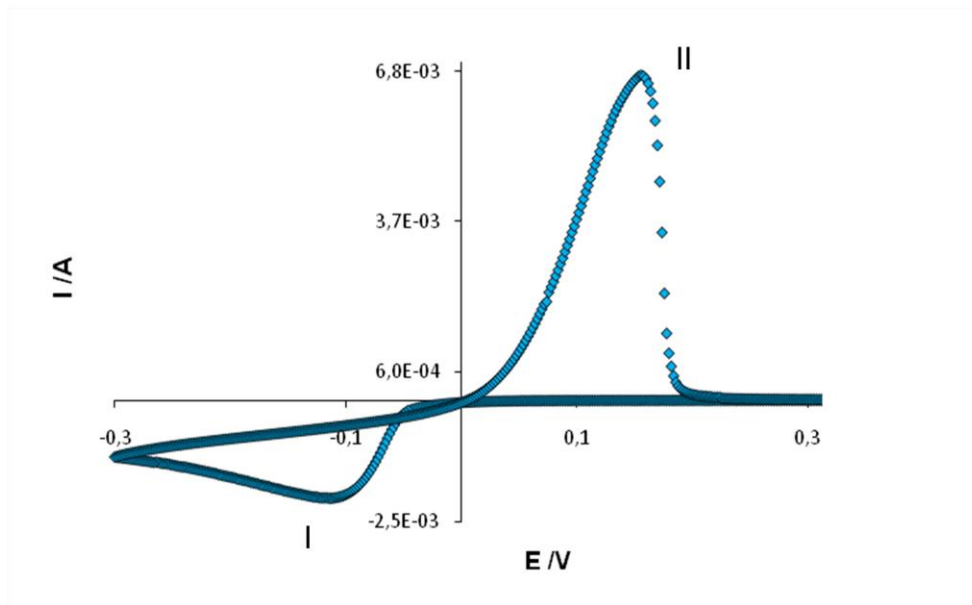
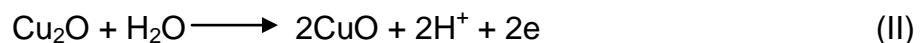
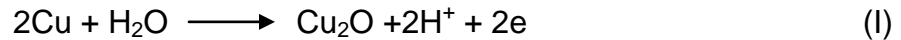


Figura 39. Voltametría cíclica del CuSO₄ en medio ácido vs. ESC. Velocidad de barrido: 50mV/s.

El proceso de oxidación se consiguió en medio básico específicamente a pH 9. Analizando el Diagrama de Pourbaix (**figura 38**), se puede observar que para este pH, y potenciales mayores a 0 V se encuentran presentes en diferentes regiones los dos tipos de óxidos del cobre, I y II, termodinámicamente estables. En la **figura 40** se presentan dos picos en la zona anódica, el pico I es el correspondiente a la formación del óxido cuproso, Cu₂O (I); a potenciales mayores se encontró el producto de oxidación electroquímica del óxido cuproso formado previamente sobre los cristales de cobre, pico II.



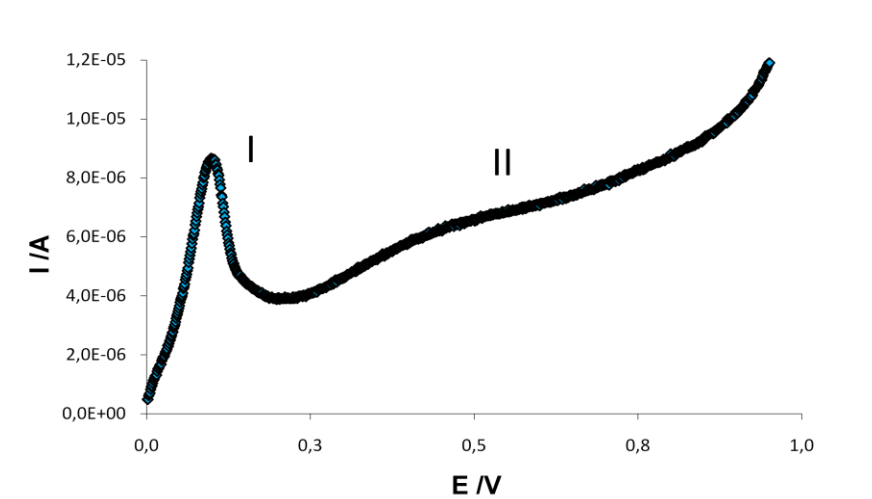


Figura 40. Barrido lineal de un electrodo de carbono vítreo con núcleos de cobre en una solución de Na_2SO_4 a pH 9 vs. ESC. Velocidad de barrido 10 mV/s.

El proceso de nucleación y crecimiento de cobre sobre carbono vítreo está regido por un control mixto a bajos sobre potenciales, presentando un mecanismo donde se combina la transferencia de carga y el transporte de materia por difusión. ^[42]

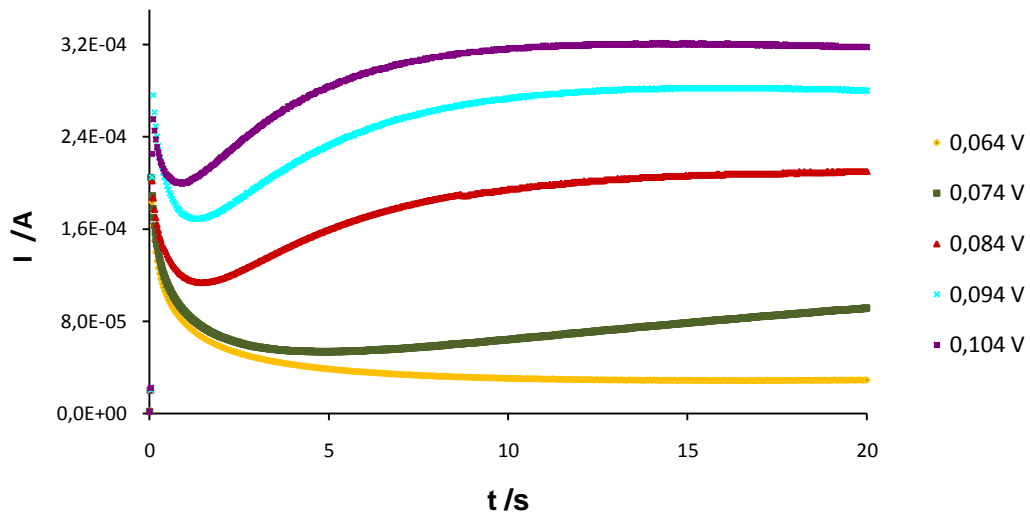


Figura 41. Transitorios de corriente obtenidos para cuatro sobrepotenciales diferentes.

En la **figura 41**, se muestra una serie de transitorios de corriente, en un intervalo de sobrepotenciales comprendido entre 0,064 V y 0,104 V, a un tiempo de 20 s. Estos transitorios a bajos sobrepotenciales donde predomina el control cinético están caracterizados por la presencia de una corriente plató, a diferencia de los resultados de experimentos cronoamperométricos regidos por difusión, donde la corriente aumenta progresivamente en el tiempo hasta alcanzar un máximo, en el cual ocurre un traslape de las zonas de difusión, es decir se pasa de una difusión semiesférica a una plana, **figura 42**; una vez alcanzado este punto la corriente disminuye paulatinamente, lo cual es conocido como corriente de Cottrell.

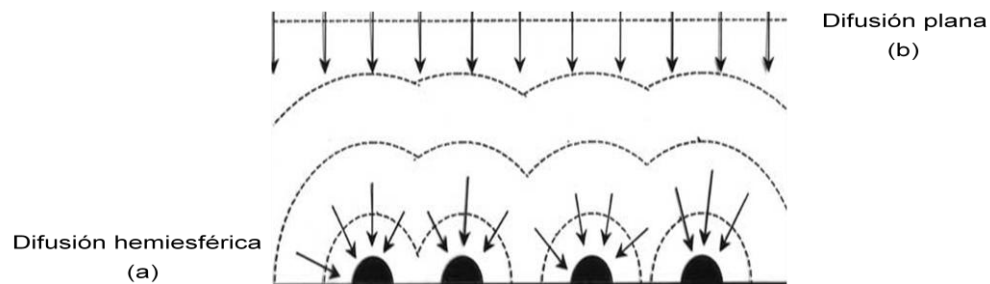


Figura 42. Proyección de los campos difusionales hemisféricos (a); al plano superficial del electrodo, zonas de difusión plana (b).

La densidad de número de núcleos, N_s , presenta una dependencia exponencial con el sobrepotencial, por lo tanto al realizar un incremento progresivo del sobrepotencial aplicado al sistema en estudio la densidad de número de núcleos se verá aumentada considerablemente. En la **figura 43**, se presentan los resultados experimentales de la nucleación y crecimiento realizados a doble pulso, este tipo de técnica permite controlar el nacimiento de nuevos núcleos al proporcionar un segundo pulso de menor sobrepotencial, lo que favorece el crecimiento de los núcleos que se encuentran

presentes sobre la superficie del electrodo hasta un instante, $t = x$ (s); este hecho se debe a que la energía necesaria para la formación de un núcleo crítico ocurre a sobrepotenciales mayores al aplicado, lo que produce el crecimiento de los cristales por la llegada del material desde el bulto de la solución.

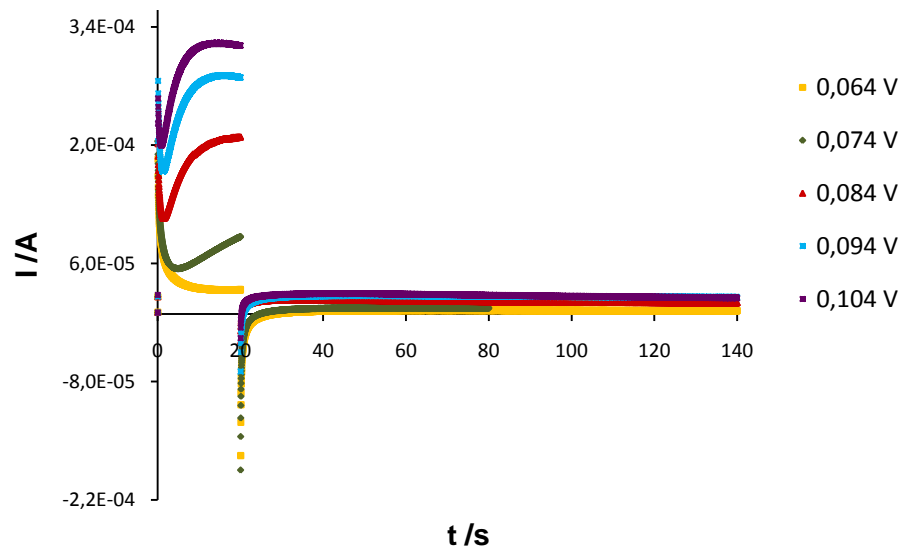


Figura 43. Transitorios potencioestáticos a doble pulso vs. electrodo de pseudo referencia de cobre. Primer pulso: 20 s; segundo pulso: 120s

Una variación de la densidad de número de núcleos conllevó a la aplicación de diversos sobrepotenciales al sistema acuoso de CuSO_4 , durante un tiempo de 20s, el cual fue seleccionado debido a que en un trabajo previo se ha reportado que a partir de este tiempo la densidad de número de núcleos en función del tiempo, $N(t)$, es prácticamente constante, y sus variaciones pueden ser consideradas parte de errores experimentales [43]. Para la obtención de diversos tamaños de núcleos se mantuvo una densidad de número de núcleos constante, lo que implicó mantener las condiciones potencioestáticas del primer pulso y variar las condiciones de tiempo del segundo pulso.

En la **tabla 6**, se muestran los valores de la densidad de número de núcleos, N_s , con respecto al sobrepotencial aplicado para un tiempo de primer pulso de 20s, y 120s para el segundo pulso a un sobrepotencial de -0,02V.

Los valores de N_s obtenidos fueron calculados por extrapolación de una representación gráfica donde correlacionan la dependencia del logaritmo de la densidad de número de núcleos con el sobrepotencial, $\ln N_s (\eta)$.^[43]

$$\left(\frac{\partial \ln N_s}{\partial \eta}\right) = 32 \text{ V}^{-1} \quad (21)$$

$$\ln N_s = 32 \eta + 13,22 \quad (22)$$

La ecuación (21) proporciona el valor de la pendiente de la recta, y por un simple cálculo matemático se puede obtener el valor del punto de corte; la ecuación (22) es una expresión lineal que relaciona las variables y valores expuestos anteriormente.

Tabla 6. Valores de la densidad de número de núcleos para diferentes sobrepotenciales.

η / V	$N_s \times 10^{-6} / \text{cm}^{-2}$
0,064	4,27
0,074	5,88
0,084	8,11
0,094	11,16
0,104	15,37

La nucleación con doble pulso puede ser considerada como un tipo de nucleación instantánea, es decir, en este caso se supone que todos los núcleos nacen al mismo tiempo, tienen el mismo tiempo de vida, y por lo tanto el crecimiento de ellos va a ser más uniforme, disminuyendo las zonas de exclusión producidas por el aumento de los campos difusionales en núcleos de mayor tamaño, lo que resulta en una distribución de tamaños estrecha.

Para partículas metálicas hemisféricas y nucleación instantánea, se establece una relación del tamaño de la partícula, r , con la cantidad del metal depositado (Q), la densidad de número de partículas (N_s), y la identidad del metal. ^[44]

$$r = \left(\frac{3}{2} \frac{M}{Z\pi F\rho N_s} \right)^{1/3} Q^{1/3} \quad (23)$$

En la **tabla 7**, se muestran los valores correspondientes a la carga de electrodeposición de cobre para un sobrepotencial de -0,104 V para el primer pulso, y un segundo pulso a -0,020 V con variación del tiempo, estos valores están acompañados de los respectivos radios calculados a partir de la ecuación (23).

Tabla 7. Valores de carga y radio para una densidad de número de núcleos fija, $N_s = 1,537 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$, variando el tiempo del segundo pulso a $-0,02 \text{ V}$.

t (s)	Q x 10 ³ / (C)	r (μm)
100	9,692	0,3406
120	8,528	0,3263
240	14,960	0,3936
300	15,180	0,3956
360	15,330	0,3969

A partir de la aplicación de $0,3 \text{ V}$ de sobrepotencial fue posible determinar el coeficiente de difusión, D . En la región de Cottrell la corriente depende inversamente de la raíz cuadrada del tiempo, I vs $t^{-1/2}$ (24). Una representación gráfica de estas variables (**figura 44**) permite determinar dicho parámetro, D , a través de la pendiente de la recta. D resultante para el análisis fue $D = 1,55 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

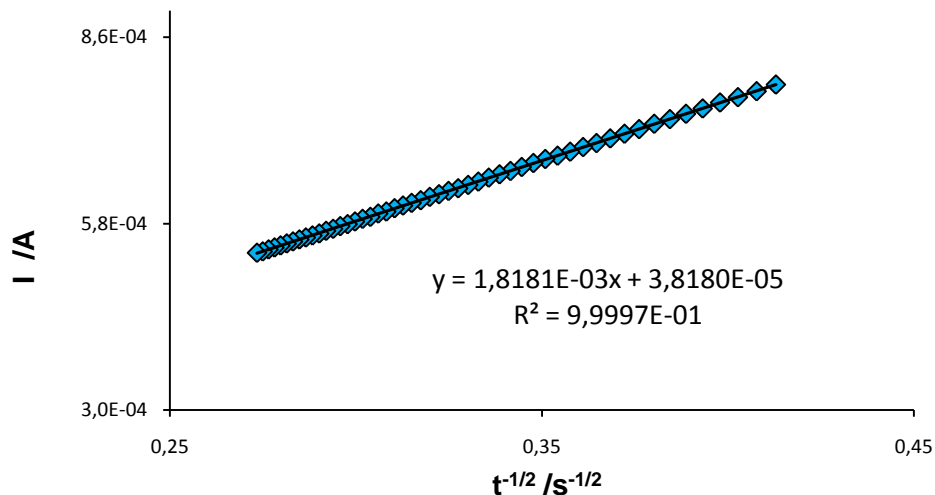


Figura 44. Representación gráfica de I vs. $t^{-1/2}$, para un sobrepotencial de $\eta = 0,300 \text{ V}$.

$$i(t) = \frac{nFA C_o^* D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (24)$$

donde,

$i(t)$ = corriente en función del tiempo (A)

n = número de electrones transferidos en la reacción

F = constante de Faraday (C/mol)

A = área del electrodo (cm^2)

D_o = coeficiente de difusión (cm^2/s)

C_o^* = concentración del bulto de la solución (mol/cm^3)

t = tiempo (s)

Para la oxidación de los núcleos de cobre vía electroquímica se impuso un pulso de potencial durante 60s, tiempo en el cual los valores de corriente en el transitorio se aproximan a cero, hecho que indica la pasivación de la superficie del metal. Para evaluar el grado de oxidación electroquímica de los núcleos de cobre se realizó una relación de cargas oxidación – reducción, manteniendo una condición de electrodeposición fija (doble pulso: -0,05 V durante 20 s, y -0,015 V durante 15 s), mientras se realiza un barrido de potenciales en medio básico.

Tabla 8. Valores de las cargas de electrodeposición y oxidación electroquímica. Primer pulso -0,05 V durante 20 s y un segundo pulso de -0,015 V durante 15 s.

E /V	$Q_{\text{red}} \times 10^4 /C$	$Q_{\text{ox}} \times 10^4 /C$
0,40	3,42	0,33
0,50	3,53	0,43
0,60	3,46	0,49
0,70	3,63	0,62
0,80	3,46	0,69
0,90	3,81	0,95
1,00	3,66	1,76

Promedio Q_{red}	Desviación Q_{red}	Q_{red}/C
$3,58235 \times 10^{-4}$	$1,27832 \times 10^{-5}$	$(3,6 \pm 0,1) \times 10^{-4}$

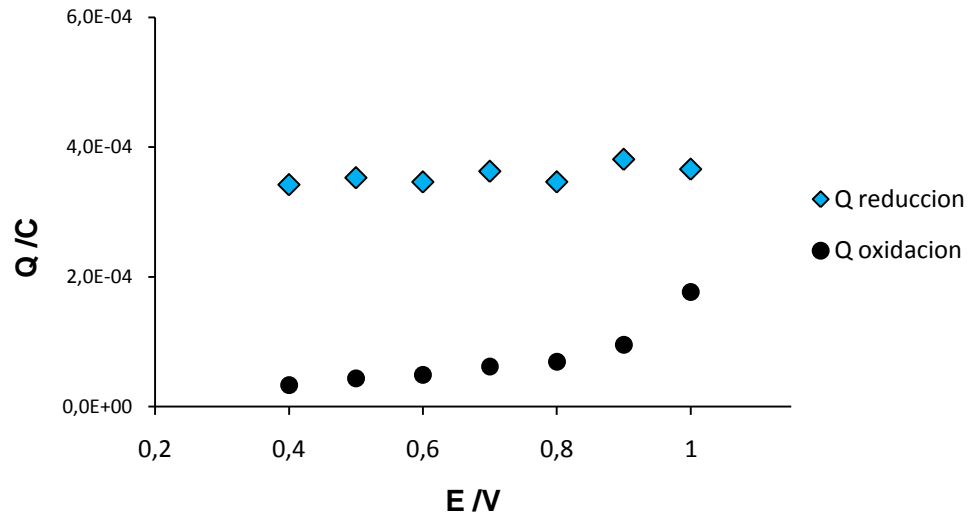


Figura 45. Representación de la carga de electrodeposición de cobre y oxidación para diferentes potenciales en un medio de Na_2SO_4 pH9 vs. ESC.

La zona de potencial ubicada por encima de 1 V se ve influenciada fuertemente por la descomposición de agua, por lo tanto una medida realizada en dicha zona no es conveniente ni concluyente en los resultados arrojados por un análisis. En la **figura 45**, se muestra la tendencia prácticamente constante que presenta la data de la carga de electrodeposición, lo que garantiza una buena reproducibilidad para la evaluación de su posterior oxidación; la carga de oxidación presenta una tendencia al incremento ligero en un intervalo de potenciales entre 0,4 a 0,8 V, después del cual se encuentra un incremento más pronunciado, este hecho se debe a la contribución debida a la descomposición del agua por parte del carbono vítreo, la cual se hace considerable en esta zona; el análisis de este argumento se presenta en la **tabla 9**.

Tabla 9. Comparación de los valores de las cargas de oxidación con la del blanco en condiciones básicas a diferentes potenciales, y porcentaje de relaciones de carga.

E /V	$Q_{ox} \times 10^6 /C$	$Q_{blanco} \times 10^6 /C$	% Q_{ox}/Q_{red}
0,40	33,03	3,747	8,56
0,50	43,37	8,331	9,93
0,60	48,63	14,38	9,90
0,70	61,72	27,13	9,53
0,80	69,27	44,05	7,29
0,90	95,21	72,14	6,06
1,00	176,58	132,6	12,02

En la **figura 46** se representa gráficamente la contribución a la carga de oxidación de los núcleos de cobre que adiciona el electrodo de carbono vítreo debido a la descomposición del agua a los diferentes potenciales de trabajo. Se calculó un incremento de carga en el blanco que va desde el 11,34% para un potencial de 0,4 V hasta 75,09% para 1,0 V aplicado.

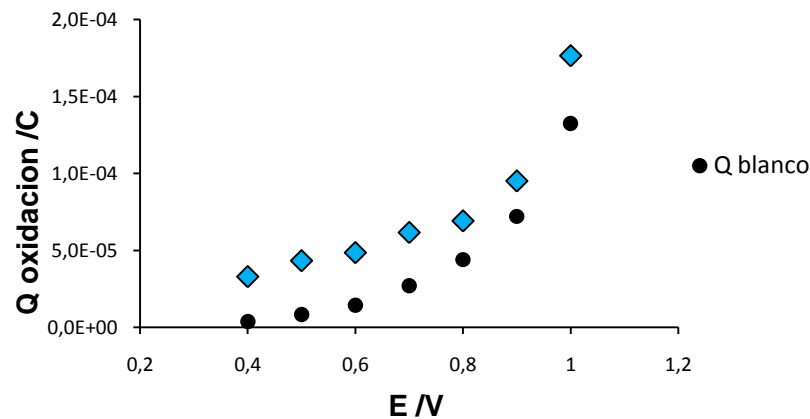


Figura 46. Comparación de la carga de oxidación en medio básico pH 9, empleando Na_2SO_4 como electrolito soporte vs. ESC.

La variación porcentual de las relaciones de cargas es representada gráficamente en la **figura 47**. Este análisis sirvió como herramienta para la escogencia del potencial de oxidación a aplicar durante la realización del trabajo especial de grado. La elección de un potencial de 0,60 V estuvo basado en tres factores: a) se observó una tendencia prácticamente constante en los resultados derivados de la oxidación electroquímica del cobre para la cual fue considerada la contribución del electrodo de carbono vítreo a la descomposición del agua, hecho consistente con el proceso de pasivación. b) La contribución por la descomposición de agua para un potencial de 0,06 V respecto al electrodo saturado de Calomel es menor al 50% (25,6%). c) En la literatura ha sido ampliamente reportado que a través de deposiciones electroquímicas se consigue una mezcla de óxidos, Cu_xO , cuya proporción va a estar claramente definida por la magnitud de potencial impuesto. A través del análisis del diagrama de Pourbaix y el barrido lineal realizado en medio básico (**figura 38**), se escoge la condición para la cual predomine el óxido cúprico, CuO , por encima de la formación de óxido cuproso, Cu_2O . El empleo de un solo pulso en la técnica cronoamperométrica fue el más indicado.

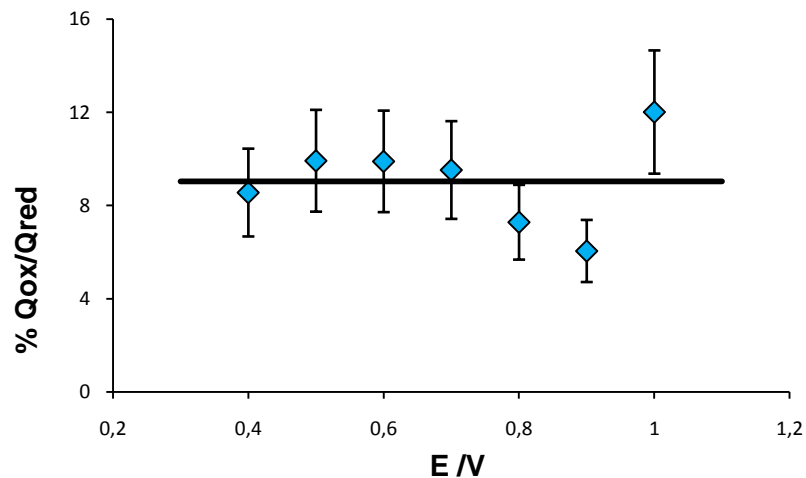


Figura 47. Relación de carga oxidación – electrodeposición en función del potencial, a - 0,05 V durante 20s, y -0,015 V durante 15s. vs ESC.

Los porcentajes de relación de carga obtenidos indican que no todo el cobre previamente depositado es oxidado electroquímicamente, sino solo una fracción de este. Un análisis variando el tamaño de los núcleos a una densidad numérica fija fue realizado, los resultados obtenidos son mostrados en la **tabla 10**, y representados a través de la **figura 48**.

Tabla 10. Valores del radio y el porcentaje de relación de cargas para dos sobrepotenciales distintos.

η / V	t / s	$r / \mu m$	% $Q_{\text{oxd}}/Q_{\text{red}}$
0,074	10	0,3400	13,15
	20	0,3433	11,36
	30	0,3555	12,37
	40	0,3635	8,62
	50	0,3680	8,94
0,104	100	0,3406	13,18
	120	0,3263	23,94
	240	0,3936	15,45
	300	0,3956	15,22
	360	0,3969	18,51

A pesar del hecho de que se realizara dicho estudio a dos densidades distintas, $N_s = 5,88 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ para un sobrepotencial de oxidación de 0,074V, y $N_s = 15,37 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ para 0,104 V, no se encontró ninguna variación apreciable para los valores de porcentaje de carga de oxidación con respecto a la carga de la electrodeposición en el rango de radio estudiado, comprendido en un intervalo de 0,34 μm y 0,39 μm (**figura 48**). Esta tendencia prácticamente constante donde las dispersiones pueden ser asociadas a errores aleatorios durante el experimento, se

debe a que se está en presencia de un proceso de oxidación superficial de los núcleos de cobre.

En el inset presentado en la misma figura se relaciona el porcentaje de relación de cargas en función de la carga de electrodeposición del cobre, esta analogía es posible realizarla, ya que como se mostro previamente en la ecuación (23), la carga es proporcional la tercera potencia del radio; al realizar esta representación el intervalo en estudio considerado es más amplio.

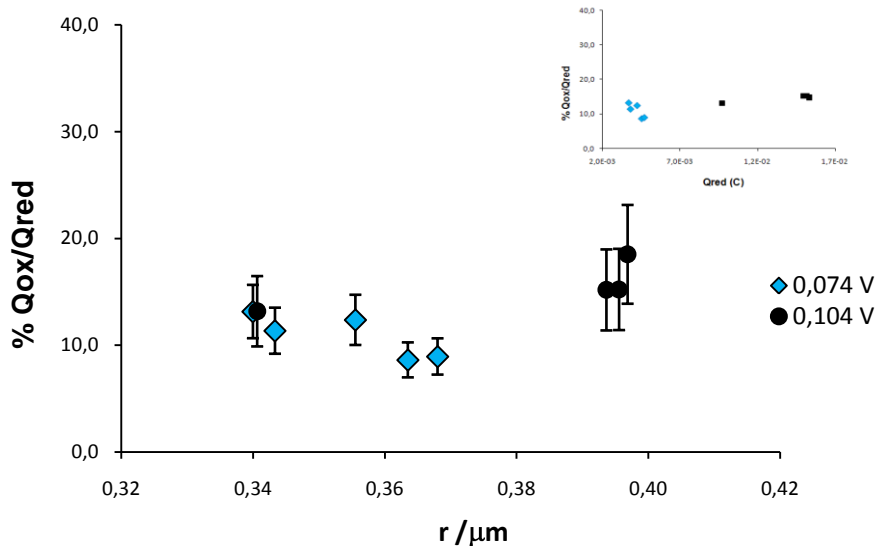


Figura 48. Variación del porcentaje de relación de cargas en función del radio de los núcleos de CuO, para dos pulsos de electrodeposición distintos 0,074 V y 0,104 V. Inset: porcentaje de relación de cargas en función de la carga de electrodeposición.

Un estudio parecido se realizó variando experimentalmente el sobrepotencial del primer pulso, y manteniendo las condiciones del segundo pulso constante, de esta manera se consiguió la variación y aumento de la densidad de número de núcleos; los datos

correspondientes a dicha variación junto con el porcentaje de relación de cargas son presentados en la **tabla 11**.

Tabla 11. Datos de las densidades de número de partícula, N_s , en un rango de sobrepotenciales junto con sus respectivos porcentajes de relación de carga.

η /V	$N_s \times 10^{-6} /cm^{-2}$	% Q_{oxd}/Q_{red}
0,064	4,27	12,96
0,074	5,88	8,62
0,084	8,11	12,45
0,094	11,16	17,30
0,104	15,37	23,92

Al modificar la densidad de número de núcleos, N_s , no se observa ninguna tendencia de los resultados (**figura 49**). Se considera que las variaciones obtenidas del análisis de las relaciones porcentuales son producto de dispersiones o desviaciones aleatorias, encontrándose dentro del margen de error de las medidas ejecutadas. .

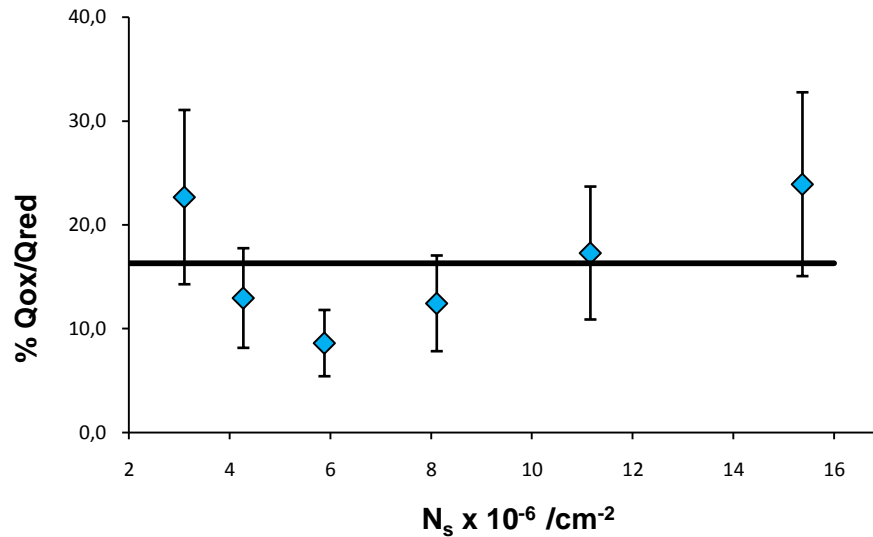
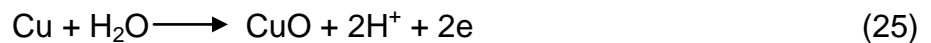


Figura 49. Porcentaje de relación de cargas en función de la densidad del número de núcleos, N_s , calculado para diferentes sobrepotenciales (0,064 V – 0,104 V).

Este hecho se encuentra en concordancia con los resultados presentados anteriormente donde se involucra la relación con el radio a densidades de número de núcleos fijas. La oxidación electroquímica bajo las condiciones establecidas para el estudio (25) es un proceso superficial, el cual viene limitado por la pasivación del cobre metálico; al realizar variaciones de N_s , y r , se modifica directamente el área superficial metálica expuesta sobre el electrodo de carbono vítreo para la reacción.



En la **figura 50** se presentan dos micrografías tomadas a una condición fija de electrodeposición – oxidación química, en diferentes áreas superficiales del electrodo.



Figura 50. Micrografías de núcleos de Cu-CuO a $-0,074$ V durante 120s.

Se puede observar que los núcleos de Cu - CuO se encuentran suficientemente lejos uno respecto a otro, lo que permite que estos sean considerados como objetos individuales. Se encontró una distribución homogénea de los núcleos en la superficie del electrodo, no se observan zonas de exclusión, y una dispersión de tamaños relativamente estrecha. Estas medidas fueron realizadas para todos los experimentos ejecutados, observando una condición similar de distribución y dispersión de tamaños.

E.2. Estudio del colorante

Los estudios fotoelectroquímicos dependen fuertemente de un buen estudio de la molécula que es adsorbida (colorante), sobre la superficie del semiconductor, ya que esta es la encargada de la transferencia electrónica inicial una vez que ha sido excitada por la incidencia de un haz de radiación. La eficiencia de esta transferencia electrónica va a ser dependiente de la posición relativa de sus niveles de energía HOMO – LUMO con respecto a las energías de la banda de valencia y conducción del semiconductor.

Un estudio general pero fundamental está basado en análisis del tipo electroquímico, y espectrofotométrico del colorante.

Para el análisis se eligieron cuatro tipos de colorantes, entre los que se encontraban una porfirina, un indicador, y dos colorantes para tinción microscópica.

El análisis tipo electroquímico se presenta en la **figura 60**. Mediante el empleo de la voltametría cíclica en una ventana de potencial que varía según el colorante analizado, fue posible determinar el potencial de oxidación de la molécula. Una molécula puede presentar diferentes formas de oxidación, pero su potencial anódico más positivo es un indicativo de la primera oxidación que puede sufrir.

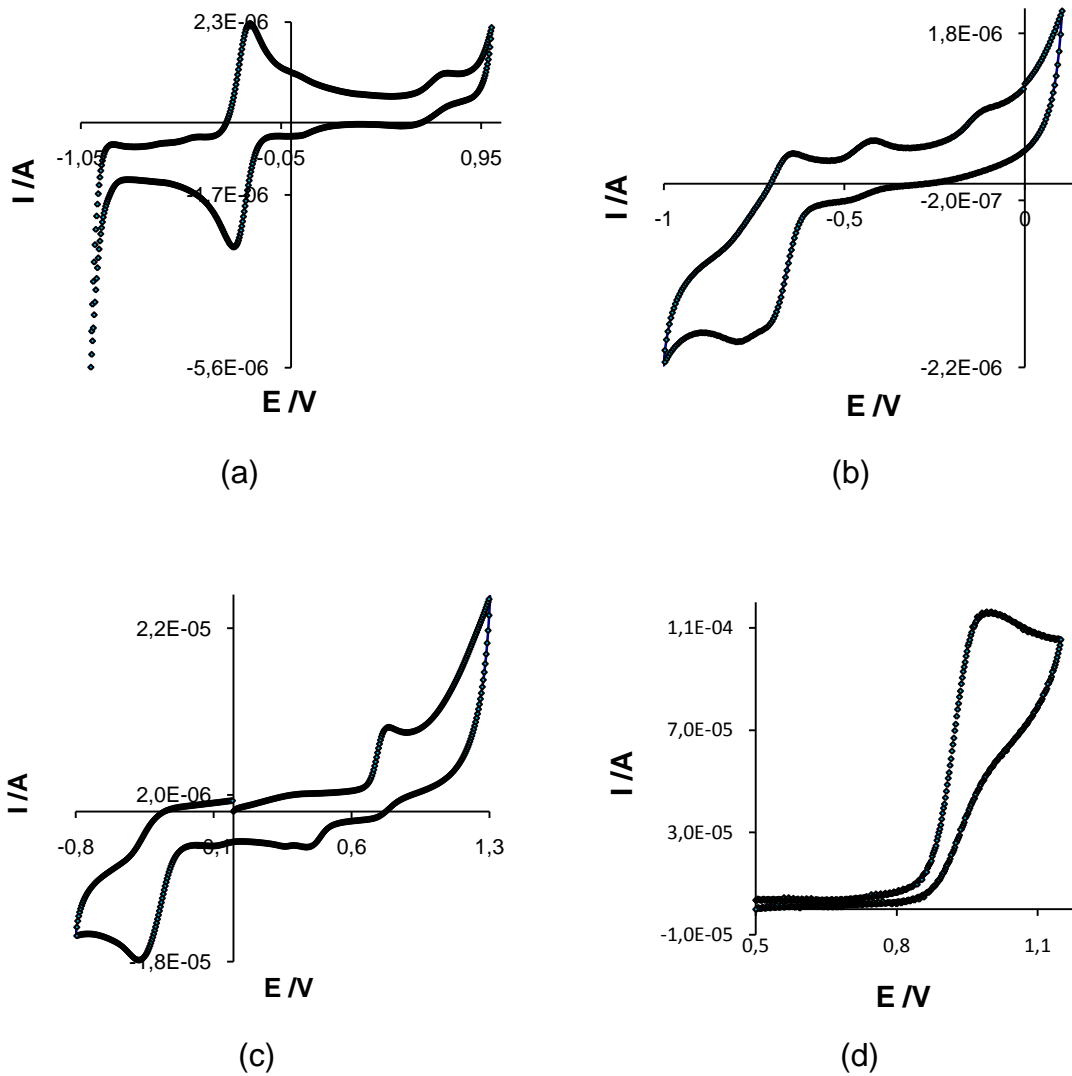


Figura 51. Voltametría cíclica de diversos colorantes sobre carbono vítreo vs. ESC. a) Porfirina de Mn. b) Coomassie. c) Azul de bromofenol. e) Fast Green. Velocidad de barrido: 50 mV/s

En la **tabla 12** se presentan los valores de los potenciales de oxidación vs ESC., y vs ENH, es decir la energía del nivel HOMO, la longitud de onda donde las moléculas presenta su máximo de absorción, y la energía del nivel LUMO de las mismas.

Tabla 12. Energía HOMO y LUMO para cuatro tipos de colorantes, y longitud de onda del máximo de absorción

Colorante	E _{ox} /ESC	E _{HOMO} /ENH	$\lambda \times 10^9$ /m	E _{LUMO} /V
MnTMPyP	0,783	1,02	459	-1,69
Coomassie	-0,111	0,13	564	-2,07
Azul de bromofenol	0,791	1,03	588	-1,08
Fast Green	0,986	1,23	623	-0,74

Colorante	E _{HOMO} /eV	E _g /eV	E _{LUMO} /eV
MnTMPyP	-5,52	2,707	-2,81
Coomassie	-4,63	2,203	-2,43
Azul de bromofenol	-5,53	2,113	-3,42
Fast Green	-5,75	1,995	-3,76

En la **figura 52** se ha construido un diagrama de energías donde se muestran las posiciones de los colorantes estudiados con respecto a las energías de las bandas de valencia y conducción del CuO.^[40]

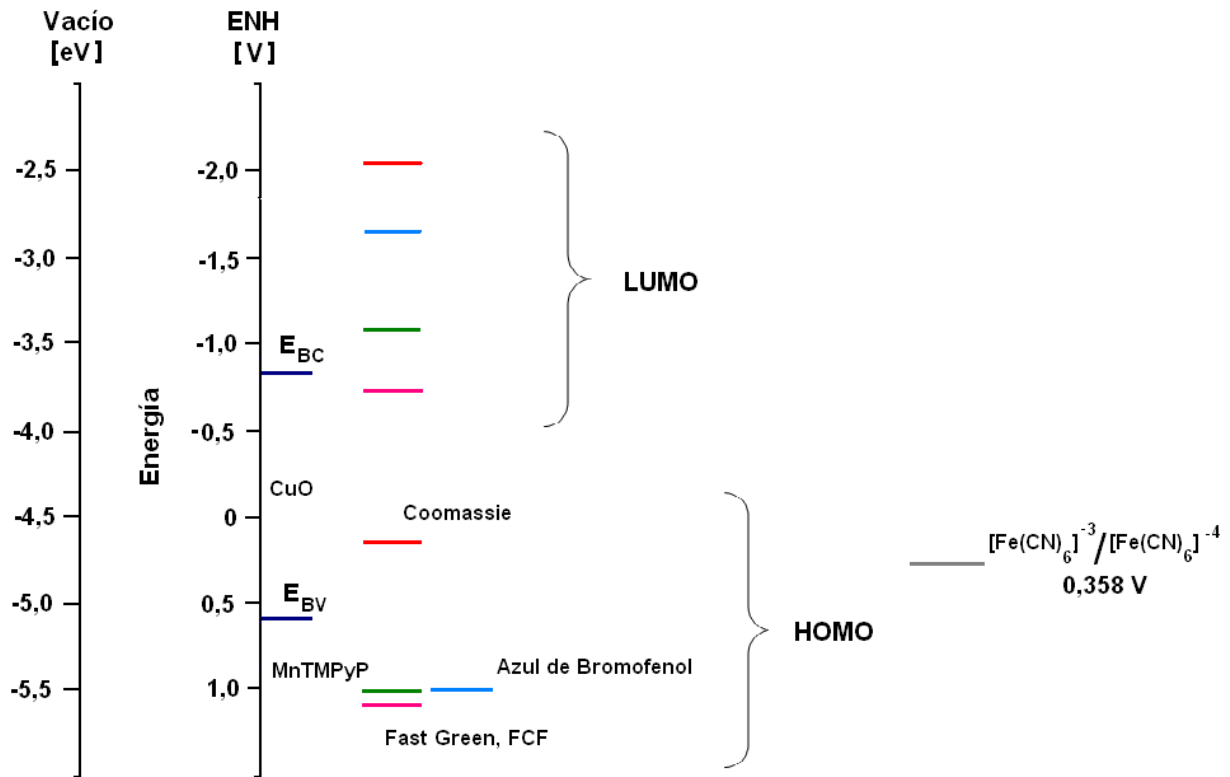


Figura 52. Diagrama de las posiciones relativas HOMO LUMO de los diversos colorantes estudiados con respecto a la banda de valencia y conducción del CuO.

El Oxido cúprico, CuO, ha sido ampliamente reportado como un semiconductor tipo p, es decir la conducción se produce por huecos.^[40,45,46] En un arreglo fotoelectroquímico la transferencia electrónica comienza un vez que incide el haz de radiación al colorante, en ese momento ocurre la excitación de la molécula, un electrón es transferido del orbital HOMO al orbital LUMO, en este punto se produce la reducción del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$, y en el contraelectrodo se reduce la especie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Los electrones migran a través del contacto hasta llegar a la banda de valencia del semiconductor donde difunden hasta ser transferidos al orbital vacante HOMO del colorante fotoexcitado.

Conociendo el mecanismo o proceso de transferencia electrónica se propone un arreglo adecuado de energías, donde la energía del orbital LUMO debe presentar un potencial de oxidación menor que la energía de la banda de conducción, para evitar los procesos de recombinación; mientras que la energía del orbital HOMO del colorante debe presentar un potencial de oxidación mayor que la energía de la banda de valencia del semiconductor, promoviendo de esta manera la facilidad de inyección de electrones al HOMO de la molécula fotoexcitada; el potencial de la especie redox debe encontrarse por debajo de la energía del LUMO pero por encima de la energía de la banda de valencia, evitando de igual manera los problemas de recombinación en el sistema.

A través del diagrama realizado se puede observar que la única de las especie o colorantes estudiados que cumple con estos requisito es el Fast Green, garantizando que se lleve a cabo la transferencia electrónica hacia la especie electroquímica, y una facilidad de inyección de electrones desde el semiconductor, la posición energética de los orbitales LUMO del resto de los colorantes favorecería enormemente al proceso de recombinación. De igual manera la especie electroquímica colocada en el medio presenta el potencial redox adecuado.

E.3. Estudio del proceso adsorción del Fast Green, FCF

Los estudios de adsorción son sumamente importantes en el presente trabajo, ya que se dispone de una superficie electródica conformada por carbono vítreo expuesto y óxido cúprico, CuO. La adsorción del Fast Green sobre la superficie del carbono vítreo no va contribuir en las señales de fotocorriente, ya que a pesar de la foto oxidación no se va a producir flujo de electrones a través de sistema; pero es necesario e interesante conocer donde se van adsorber preferiblemente este tipo de moléculas.

Para este tipo de estudio se empleó la técnica de espectrofotometría molecular en el UV-visible. En la **figura 53**, se muestra la curva de calibración del Fast Green, empleando un serie de patrones que abarcan un rango de concentraciones comprendido entre 0,7 y 10 ppm.

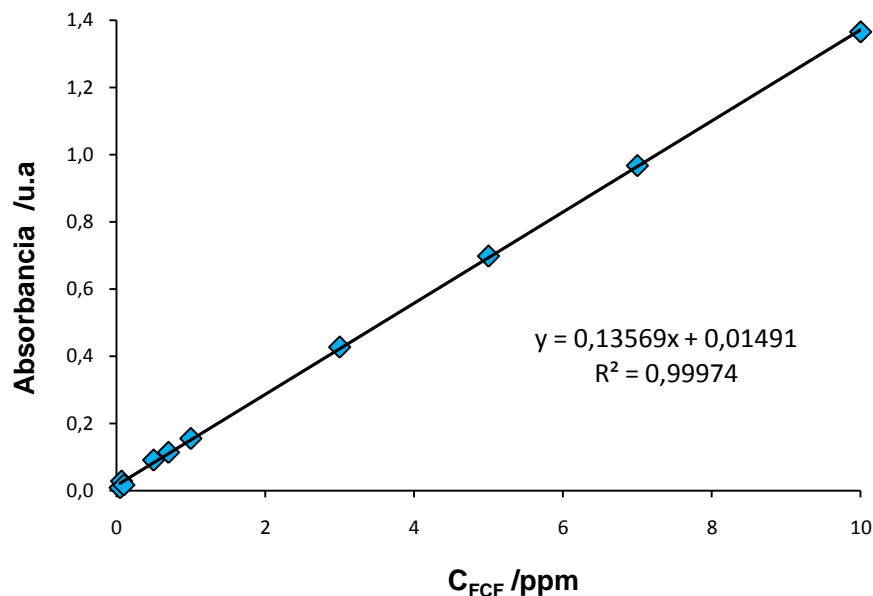


Figura 53. Curva de calibración para el Fast Green.

Se obtuvo que,

$$\text{Abs} = 0,13569 C + 0,01491 \quad (26)$$

La caracterización de la adsorción del Fast Green sobre el óxido cúprico fue estudiado con CuO comercial, para llevar a cabo este proceso se determinó el tamaño de partículas (**figura 54**). Se encontró una distribución no simétrica de tamaños alrededor de 14,2242 μm , tamaño máximo.

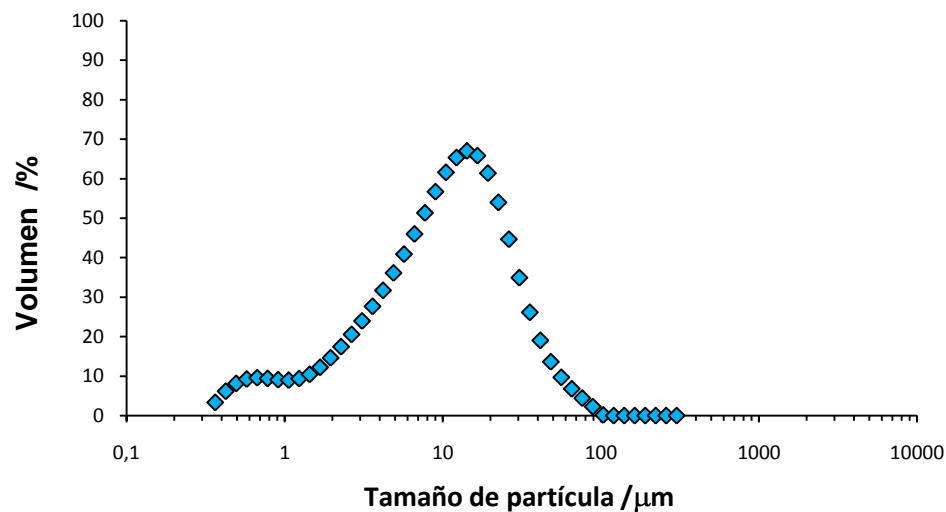


Figura 54. Distribución de tamaño de partículas del CuO comercial.

El grado de cobertura de una superficie por fenómenos de adsorción específica puede ser descrito a través de las isotermas de adsorción. La utilización de las isotermas para describir el proceso de adsorción en un sistema es importante, ya que permite conocer parámetros como el número de moles de saturación, y las constantes de equilibrio de adsorción y desorción, que es una medida de la fortaleza de la interacción entre la molécula y la superficie.

Una de las isothermas empleadas frecuentemente es la isoterma de Langmuir, la cual considera que no existen interacciones entre las especies adsorbidas, que la superficie es uniforme y regular, y que solo ocurre la formación de una monocapa.

El uso de esta isoterma en el estudio de la adsorción del Fast Green sobre CuO, es limitado, ya que el gran volumen de ésta molécula añade una serie de factores a considerar, como lo son las interacciones laterales o la energía de interacción entre especies adsorbidas.

La isoterma de Temkin (27) considera un parámetro de interacción (g), en el proceso de adsorción, por lo tanto es empleada para este análisis.

$$\Gamma = \frac{RT}{2g} \ln(KC) \quad (27)$$

El valor de la concentración superficial, Γ , del compuesto adsorbido es igual al número de moles adsorbidos por gramos de CuO por el área total del CuO. El área total se obtuvo calculando el área de una partícula de CuO, considerada de forma esférica, y luego multiplicándola por el número de partículas totales presentes en el sistema; para el cálculo del área se empleó el valor del radio máximo de las partículas proporcionado por el equipo Mastersizer. En la **tabla 13**, se proporcionan los valores obtenidos para el cálculo descrito anteriormente.

Tabla 13. Área total para 0,1g de CuO y un tamaño de partícula de 14,2242 μm .

A /cm²	n CuO /mol	N_{TOTAL} CuO	A_{TOTAL} /cm²
6,36 x 10 ⁻⁶	1,257 x 10 ³	7,57 x 10 ²⁰	4,81 x 10 ¹⁵

A partir de la ecuación (28) se obtiene que,

$$\Gamma = \frac{RT}{2g} \ln(K) + \frac{RT}{2g} \ln(C) \quad (28)$$

donde se muestra la dependencia lineal de la concentración superficial con el logaritmo de la concentración. La representación grafica se muestra en la **figura 55**, a partir de la cual se puede obtener el valor de la constante de equilibrio ($K = 1,020 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}$), para el sistema CuO – Fast Green a 25 °C.

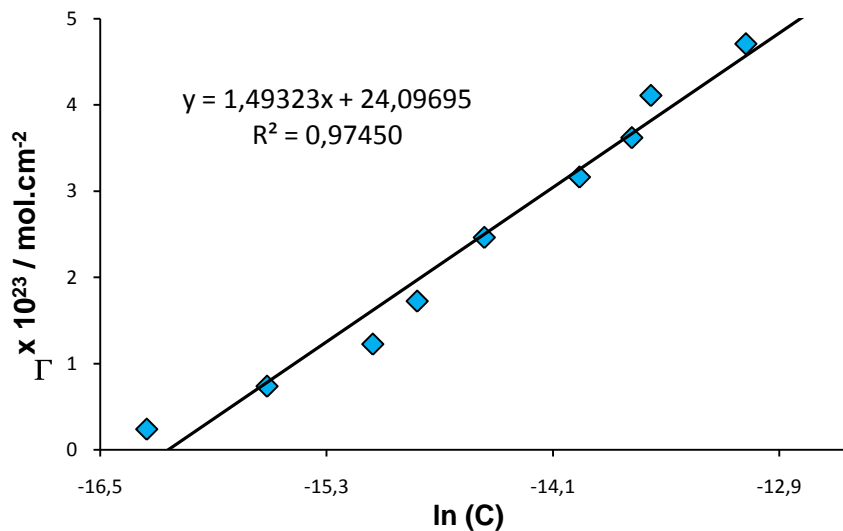


Figura 55. Concentración superficial de Fast Green sobre CuO para diversas concentraciones de la molécula en equilibrio. Tiempo de adsorción 2 horas

En la **figura 56** se realiza un ajuste de los datos experimentales para el sistema bajo estudio empleando el modelo de isoterma de Temkin. Este ajuste confirma que los valores arrojados a través del empleo de la ecuación (28) son correctos y pueden ser asociados a este tipo de adsorción. Esta isoterma tiene una restricción en cuanto a la fracción de recubrimiento de la superficie del adsorbato, θ , esta se encuentra

comprendida entre 0,2 y 0,8. Por tal razón, una desviación de dicha isoterma en estos límites debe ser considerada.

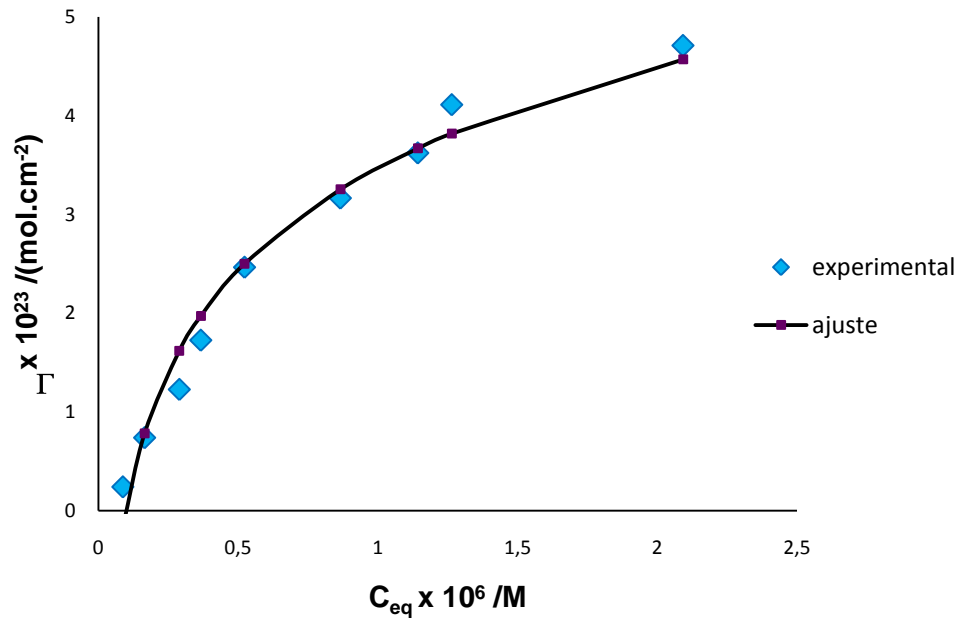


Figura 56. Ajuste teórico de los resultados experimentales obtenidos para el sistema Fast Green - CuO. Isoterma de Temkin.

Un análisis similar al obtenido anteriormente se realiza para el carbono vítreo. Para esta superficie se empleó una técnica electroquímica para el estudio de adsorción, voltametría cíclica, ya que no se dispone de dicho material en polvo, y por lo tanto el estudio espectrofotométrico no hubiese sido adecuado, ya que las diferencias de la cantidades adsorbidas no hubiesen sido detectadas por el equipo.

A través de la voltametría cíclica es posible el registro de la corriente de pico en función de la concentración de Fast Green en el medio, como se muestra en la **figura 57**.

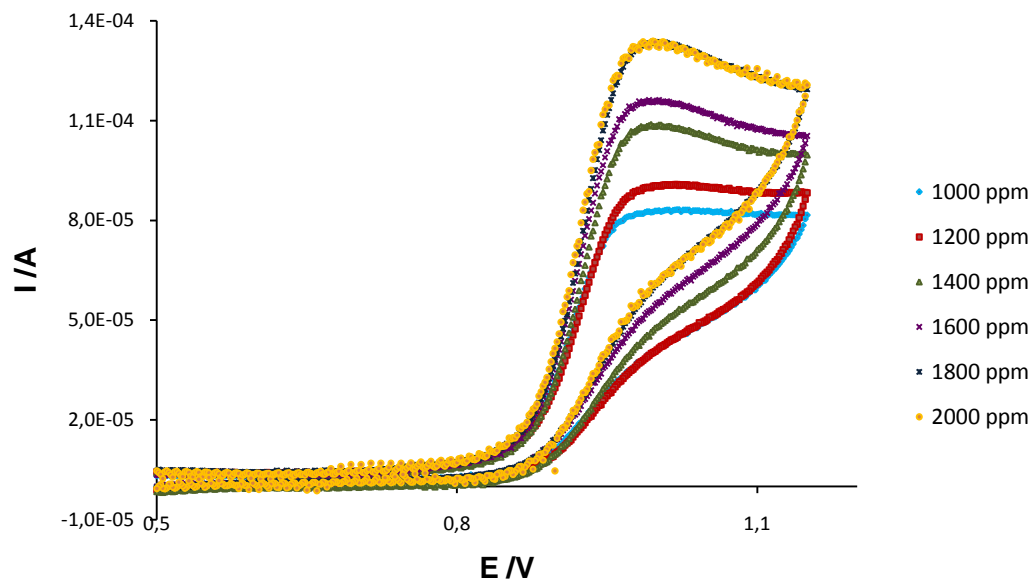


Figura 57. Voltametría cíclica del Fast Green en medio de Na_2SO_4 vs. ESC. Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Tomando en cuenta que la corriente de pico medida no depende proporcionalmente de la concentración a una velocidad de barrido constante, se puede concluir que se está en presencia de un mecanismo de catálisis heterogénea donde la reacción superficial es la etapa limitante.

.

Por lo tanto, si se considera que la corriente es proporcional a la velocidad de reacción,

$$i = nFA \frac{dn}{dt} \quad (29)$$

y que, la velocidad de reacción en una catálisis heterogénea es proporcional a una constante cinética por el número de sitios activos y la extensión de la superficie cubierta por el adsorbente,

$$r = \frac{dn}{dt} = N_o k_{ht} \theta_A \quad (30)$$

es posible reescribir la isoterma de Temkin (31) tomando en cuenta que la fracción de recubrimiento, θ , en este caso se encuentra asociado con la relación de la concentración superficial por concentración superficial máxima (32)

$$\Gamma = \frac{RT}{2g} \ln(kC) \quad (31)$$

$$\theta_A = \frac{\Gamma}{\Gamma_s} \quad (32)$$

Sustituyendo (31) en (32),

$$\theta_A = \frac{RT}{2g\Gamma_s} \ln(kC) \quad (33)$$

y luego (33) en (30)

$$r = N_o k_{ht} \frac{RT}{2g\Gamma_s} \ln(kC) \quad (34)$$

Obteniendo una expresión de la corriente en función del logaritmo de la concentración, cuya forma de la isoterma está adaptada a Temkin.

$$i = \frac{nFAN_0k_{ht}RT}{2g\Gamma_s} \ln(kC) \quad (35)$$

Agrupando términos, se puede expresar la ecuación (35) de la siguiente manera,

$$i = a \ln(kC) \quad (36)$$

donde a es una constante que va a depender del número de sitios activos, N_0 , el parámetro de interacciones laterales, g , la constante cinética heterogénea, k_{ht} , y la concentración superficial máxima, Γ_s .

$$i = a \ln(k) + a \ln(C) \quad (37)$$

La ecuación (37) indica la forma lineal de la isoterma, y es representada gráficamente en la **figura 58**.

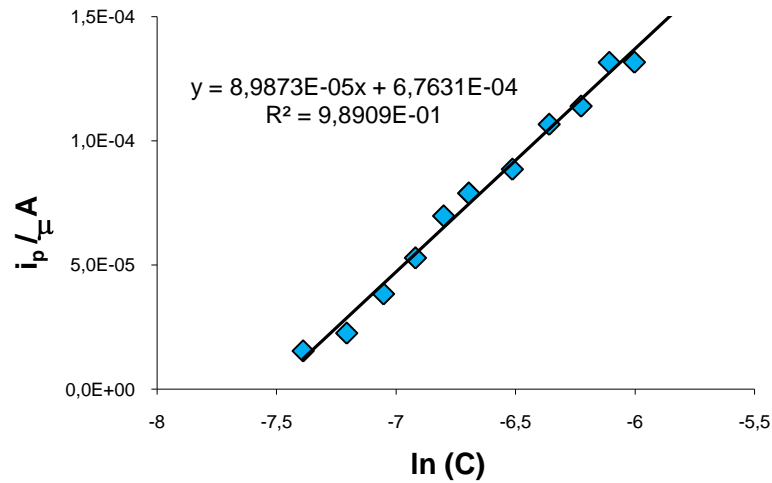


Figura 58. Corriente de pico, i_p , en función de $\ln(C)$ del Fast Green.

A partir de la ecuación de la recta, conociendo el valor de la pendiente y el punto de corte, como se expresa en la ecuación (37), fue posible determinar la constante de equilibrio para el sistema Fast Green – Carbono vítreo a 25 °C, la cual presentó un valor de $K = 1,853 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$. Este valor representa tres órdenes de magnitud menor que la adsorción de Fast Green sobre CuO, por lo que se puede inferir que existe una adsorción preferencial de dicha molécula sobre la superficie del óxido.

$$m = a \quad (38)$$

$$b = a \ln(k) \quad (39)$$

$$k = e^{b/a} \quad (40)$$

En la **figura 60**, se muestra el ajuste teórico de los resultados experimentales, a través del empleo de la ecuación (36). A concentraciones altas se observa el buen ajuste a la isoterma de Temkin, donde al igual que en el sistema Fast Green – CuO considera el parámetro de interacciones laterales, hecho razonable teniendo en cuenta la voluminosidad de la molécula estudiada (**figura 59**), y las altas concentraciones empleadas. No se puede hacer ningún análisis de adsorción a bajas concentraciones debido que esta zona no fue estudiada en detalle, debido a los límites de detección del equipo.

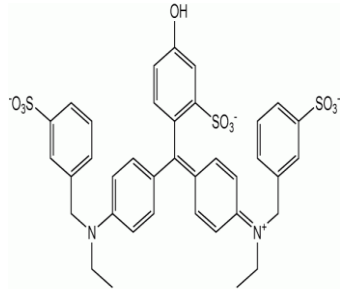


Figura 59. Estructura molecular del Fast Green, FCF.

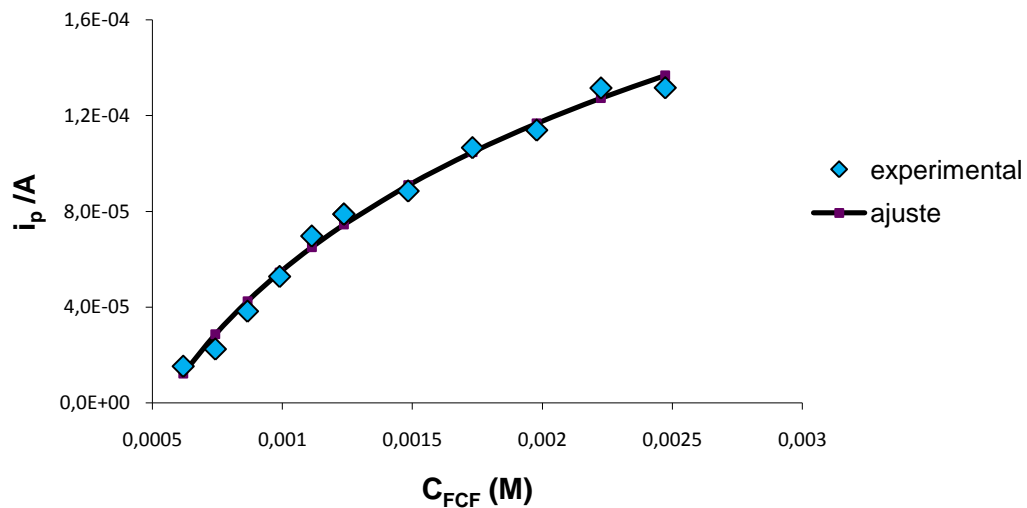


Figura 60. Ajuste teórico de los resultados experimentales obtenidos para el sistema Fast Green – Carbono vítreo. Isoterma de Temkin.

E.4. Corriente bajo condiciones de oscuridad e iluminación en el sistema CuO – Fast Green

Los semiconductores están caracterizados por poseer una brecha de banda, E_g , es decir una zona prohibida electrónicamente, que separa a la banda de valencia y la banda de conducción de dicho material. El óxido cúprico, CuO, es un semiconductor que presenta una $E_g = 1,4 \text{ eV}$ ^[4], lo que implica una absorción completa en todo el rango del espectro visible hasta una longitud de onda de aproximadamente 886 nm. En la **figura 61**, se muestra el espectro de absorción del CuO, encontrando una gran similitud con el espectro de absorción de nanoalambres de CuO soportados sobre un electrodo de cobre, Cu ^[46].

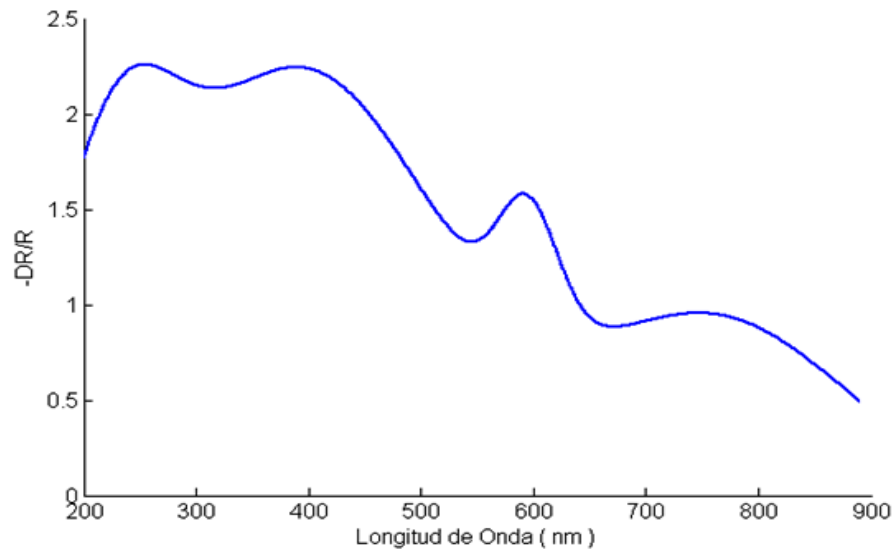


Figura 61. Espectro de absorción para el CuO sobre carbono vítreo. Barrido de longitud de onda entre 200 – 900 nm.

La variación del radio, y la densidad de núcleos son procesos superficiales, por lo tanto un incremento de cualquiera de estas variables provoca un cambio reflejado

directamente en el aumento del área superficial. La reflectancia es una medida que indica la variación de la cantidad de luz reflejada en el sistema analizado.

Si son integrados los espectros de reflectancia obtenidos al variar el tiempo del segundo pulso de electrodeposición, es decir se aumenta progresivamente el radio de los núcleos, es de esperar una tendencia al incremento de dicha integral debido a la proporcionalidad establecida con la concentración superficial de las especies que absorben radiación en la superficie, en este caso el CuO.

En la **figura 62** se muestra la integral de los espectros de reflectancia del CuO al aumentar el área superficial del semiconductor.

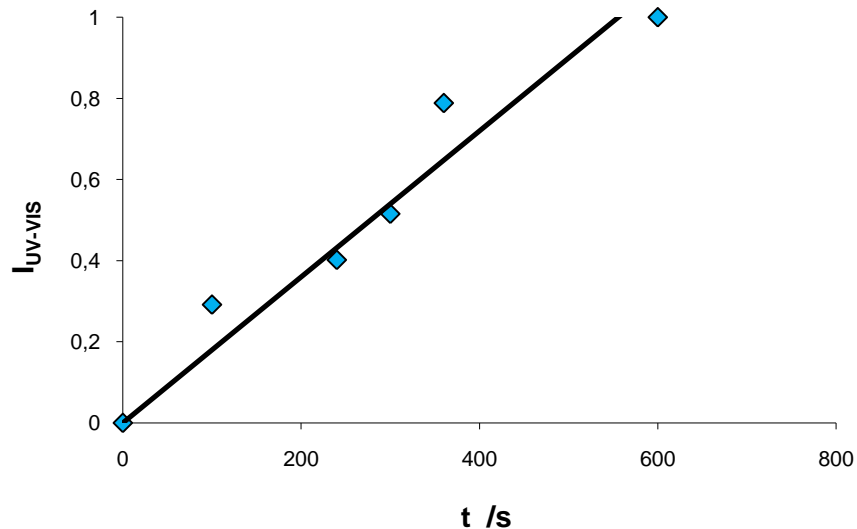


Figura 62. Integral de los espectros de absorción para el CuO. Variación del tiempo del segundo pulso de electrodeposición.

El argumento expuesto anteriormente se muestra matemáticamente en la ecuación 41. La variación de reflectancia de un sistema es proporcional al grado de absorción normalizada del mismo; considerando que esta variable recoge una serie de términos

expresados en la Ley de Beer, como el camino óptico, el coeficiente de absorptividad molar, y la concentración, es posible realizar la evaluación de dicho coeficiente en función de la longitud de onda, obteniendo finalmente una constante de proporcionalidad y la concentración de especies capaces de adsorber en la superficie.

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta R}{R} d\lambda = \kappa \left[\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) d\lambda \right] \Gamma = \mathbf{K} \Gamma \quad (41)$$

Los semiconductores tipo p, se caracterizan por presentar corrientes catódicas en condición de iluminación. Sin embargo, en oscuridad también se produce la transferencia electrónica; la respuesta de dicho material va a depender del potencial impuesto al sistema.

Si se considera una condición de equilibrio en la interface semiconductor - electrolito, en la cual el potencial de banda plana presenta el mismo valor de energía que el potencial de la especie electroquímica, se pueden tener desplazamientos del equilibrio al variar el potencial (**figura 63**)

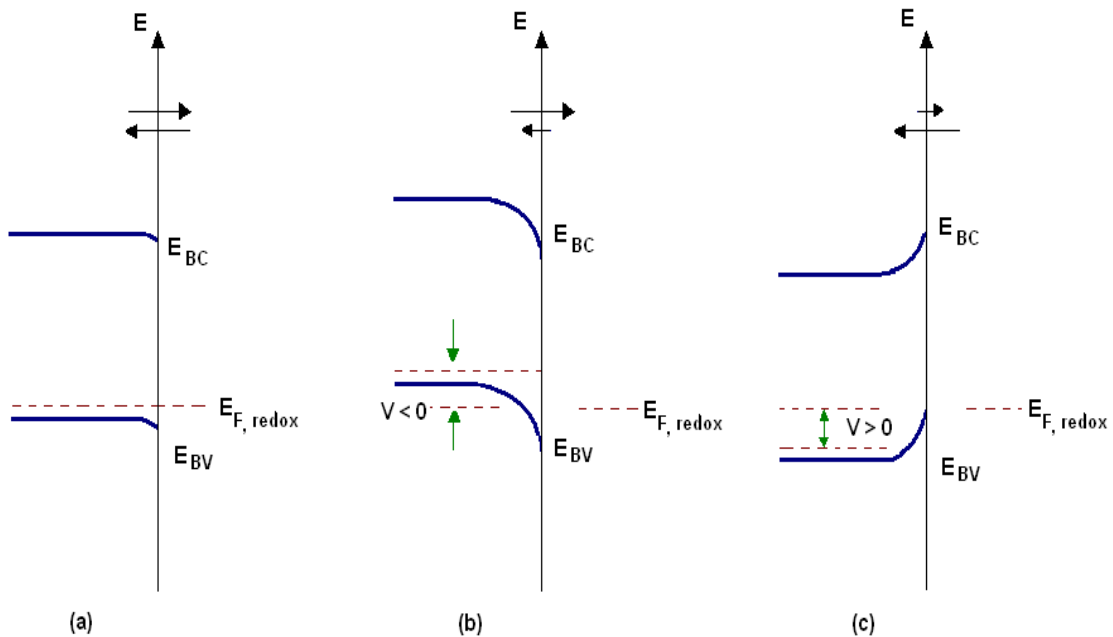


Figura 63. Diagrama de las desviaciones del equilibrio en un semiconductor tipo p. a) condición de equilibrio. b) potenciales menores, y c) potenciales mayores a E_{FB} .

A potenciales negativos, el potencial de banda plana del semiconductor con respecto al potencial de la especie en solución aumenta; este aumento origina un flujo de electrones dirigido a la especie redox, sin embargo en los semiconductores tipo p estos son los portadores minoritarios, trayendo como consecuencia una corriente muy pequeña e independiente del potencial. Una variación a potenciales positivos provoca la disminución del valor del potencial de banda con respecto al de la especie redox, lo que trae como consecuencia un flujo de electrones desde la especie que se oxida hacia la banda de valencia del semiconductor, esto se ve reflejado en un incremento exponencial de la corriente, la cual va a depender directamente de la constante de transferencia electrónica, la concentración del estado dador en electrolito y la concentración superficial de electrones; en la ecuación (43), ecuación del diodo, se

muestra la relación exponencial existente entre la corriente y el potencial en esta condición. ^[47]

En la **figura 64** se puede observar la modificación de la corriente con el potencial al realizar un barrido lineal en un medio de sulfato de sodio, Na_2SO_4 .

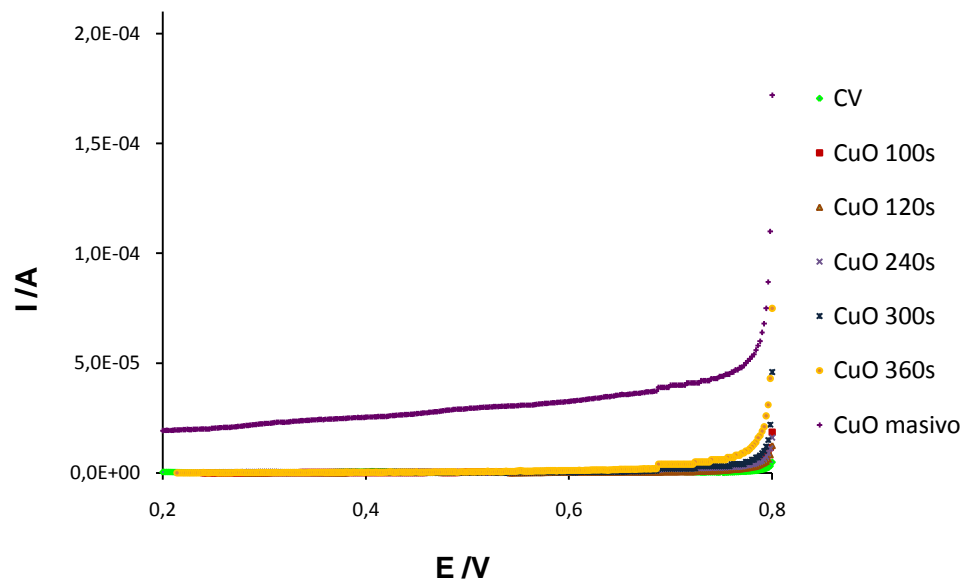
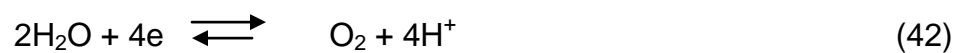


Figura 64. Barrido lineal del CuO en Na_2SO_4 bajo condición de oscuridad vs. ESC. Velocidad de barrido 10 mV/s.

Un incremento exponencial de la corriente anódica es observado aproximadamente a partir de 0,76 V; en este punto el potencial de banda plana del CuO ha sido modificado de manera tal que ocurre la oxidación del agua en el sistema (42), produciéndose una transferencia electrónica desde el H_2O a la banda de valencia.



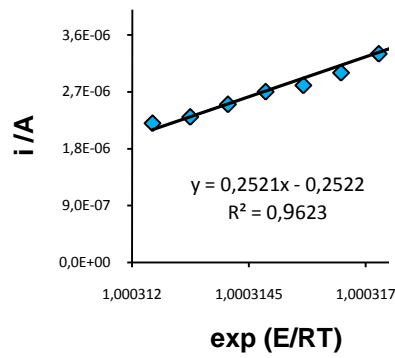
Se puede observar en el diagrama de Pourbaix (**figura 38**), que la oxidación del agua a un valor de pH = 9 ocurre a aproximadamente 0,7 V vs. ENH

La ecuación del diodo (43) arroja valores muy importantes como el factor preexponencial, i_o , término que tiene un significado electroquímico similar al de la corriente de intercambio en los metales, y el potencial de banda plana del semiconductor, E_{FB}

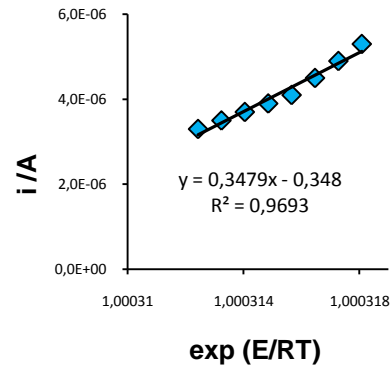
$$i = i_o \left(e^{\left(\frac{E - E_{FB}}{RT} \right)} - 1 \right) \quad (43)$$

Su linealización matemática es expresada a través de la ecuación (44), donde la corriente depende exponencialmente del potencial. El punto de corte de dicha ecuación proporciona el valor de la corriente de intercambio, mientras que el valor de la pendiente es una medida indirecta del potencial de banda plana; la influencia de estos parámetros son representados en las **figuras 66** y **67**, en función del radio, respectivamente.

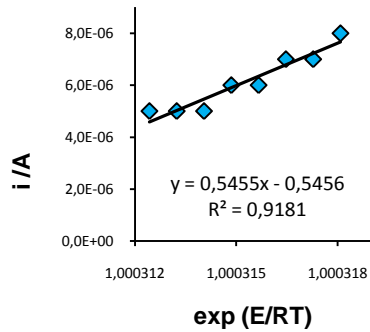
$$i = \left(i_o e^{\frac{-E_{FB}}{RT}} \right) e^{\frac{E}{RT}} - i_o \quad (44)$$



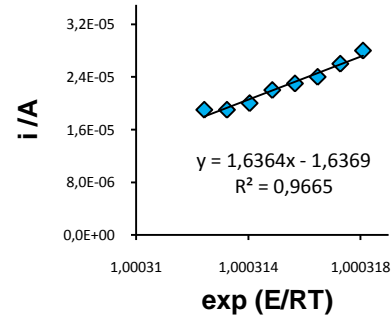
(a)



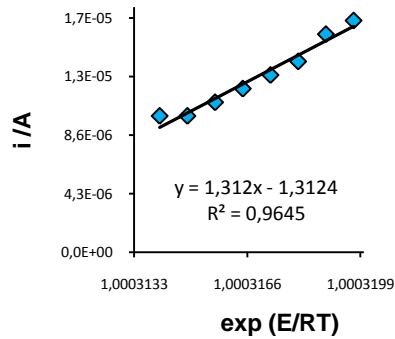
(b)



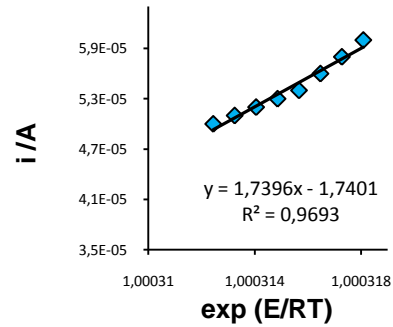
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 65. Ecuación del diodo. Representación gráfica de la corriente en oscuridad en función del tamaño de los núcleos de CuO. a) $0,3263 \mu\text{m}$ b) $0,3406 \mu\text{m}$ c) $0,3956 \mu\text{m}$. d) $0,3963 \mu\text{m}$. e) $0,3969 \mu\text{m}$. f) electrodo con nucleación masiva.

La síntesis de la variación de la corriente para un intervalo de radios comprendidos entre 0,3263 – 0,3969 μm se muestra en la **tabla 14**.

Tabla 14. Corriente de intercambio para diferentes valores de radio de núcleos.

$r / \mu\text{m}$	i_o / Acm^{-2}
0,3263	0,252
0,3406	0,348
0,3956	0,546
0,3963	1,640
0,3969	1,310

La corriente de intercambio es una medida de la constante cinética del proceso de transferencia electrónica de los portadores de carga en condición de equilibrio, el cual es alcanzado en el potencial de banda plana del semiconductor. Este equilibrio se lleva a cabo en la región interfacial, es decir entre la región de carga espacial y el seno de la solución.

En la **figura 66** se muestra una tendencia al incremento de i_o con la variación del radio de los núcleos de CuO. Este resultado es consistente considerando que dicho parámetro depende proporcionalmente de la concentración de los portadores, la cual se ve favorecida por el aumento del área superficial del semiconductor.

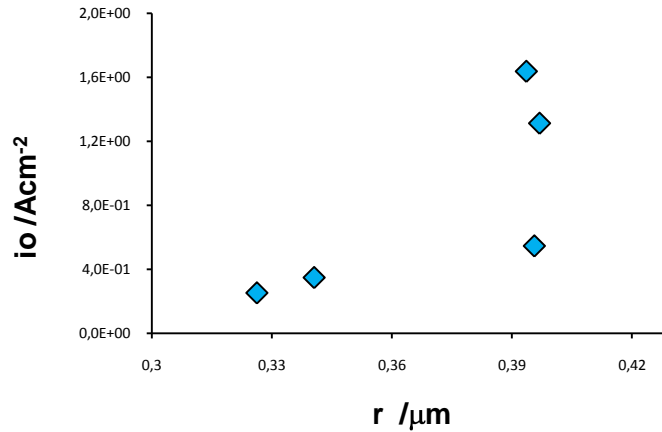


Figura 66. Corriente de intercambio, i_o , en función del radio de los núcleos de CuO.

El potencial de banda plana, es la energía correspondiente a la banda de valencia de un semiconductor para la condición de equilibrio en la interface semiconductor – electrolito, punto en el cual no ocurre la deflexión de la carga espacial. Este potencial es equivalente al punto de carga cero en los metales. Para el CuO este potencial de banda plana (“flat band”), $E_{FB} = 0,52 \text{ V vs ENH}$. [4]

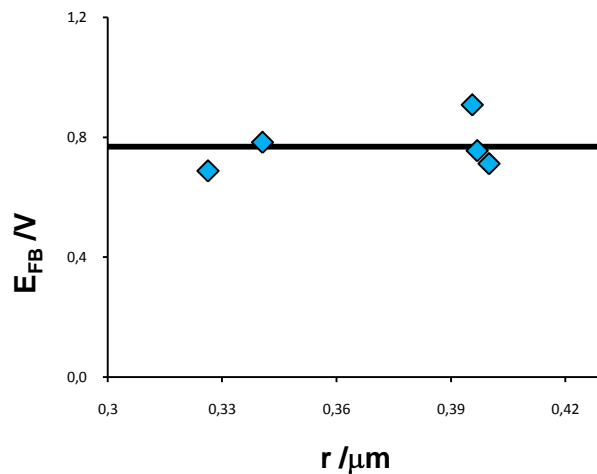


Figura 67. Variación del potencial de banda plana, E_{FB} , con el radio de los núcleos de óxido de cobre.

El valor del potencial de banda plana obtenido es de 0,769 V vs. ESC. El valor de dicho potencial de banda en condición de equilibrio no varía con modificaciones de tipo superficial, ya que es una propiedad intrínseca del semiconductor, dependiente solo de variables termodinámicas y químicas. Un resultado similar a los fundamentos expuestos anteriormente es representado en la **figura 67**, donde se muestra que no existen variaciones apreciables de dicho potencial para un rango de núcleos estudiado, el cual está comprendido entre 0,32 y 0,4 μm .

La iluminación de un semiconductor tipo p, origina una corriente catódica en el sistema. Una vez que ha incidido el haz de radiación a la superficie del semiconductor a una longitud de onda adecuada, $E = h\nu \geq E_g$, se produce la excitación electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, a partir del cual ocurre un flujo de electrones a la especie redox en solución.

En la **figura 68 b**, se muestra un barrido lineal realizado en una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, bajo dos condiciones: oscuridad e iluminación. Como se explicó anteriormente, en condiciones de oscuridad no hay aparición de corrientes catódicas solo un incremento de la corriente anódica a potenciales superiores al potencial de banda plana. Oscilaciones de la corriente son encontradas una vez que se ilumina el sistema; este hecho se presenta similarmente al barrer en una misma ventana de potencial (0,8 y 0,1 V) empleando una solución de Na_2SO_4 (**figura 68 a**), en este caso la especie electrolítica no sufre reducción.

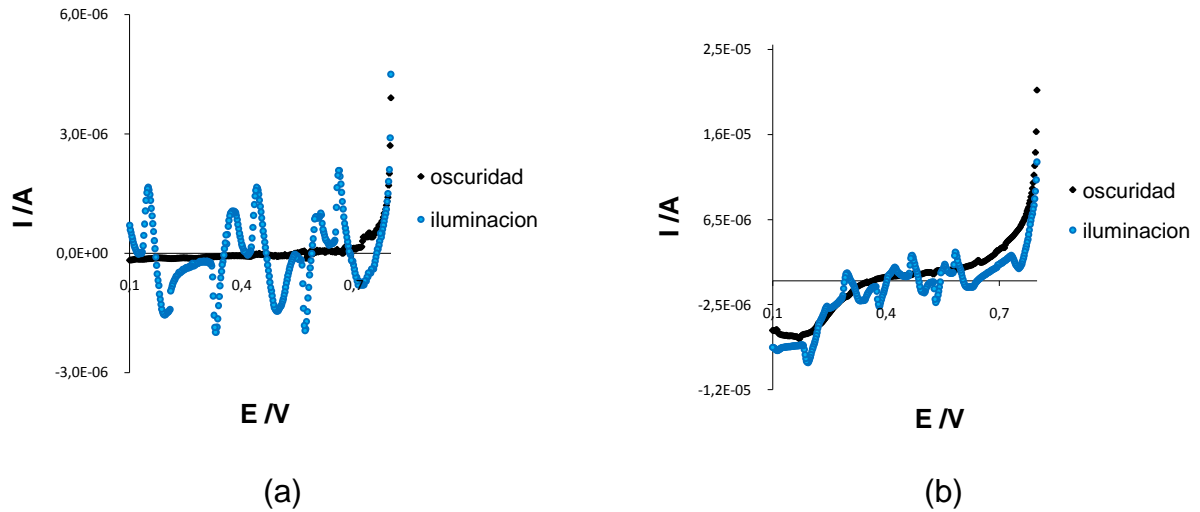
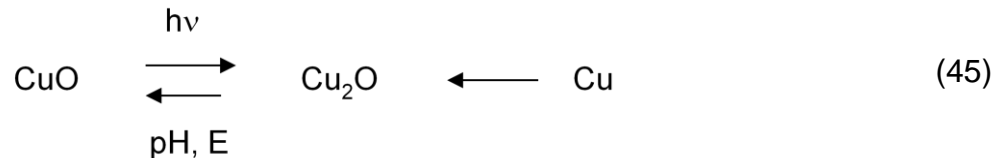


Figura 68. Barrido lineal en un medio de Na_2SO_4 pH 9 (a) Barrido lineal en una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - pH 9 (b). Bajo condición de iluminación y oscuridad. Velocidad de barrido: 10mV/s.

Cuando se hace incidir un haz de radiación a la superficie del semiconductor ocurre la oxidación fotoquímica del CuO , produciendo óxido cuproso, Cu_2O , este proceso de oxidación está acompañado de la reducción de una especie. Cuando en el sistema uno de los óxidos de cobre, Cu_xO , se encuentra como una fina película recubriendo al metal ocurre la reducción del mismo. ^[48, 49] Sin embargo, un proceso de equilibrio dependiente del pH – E (potencial), es posible encontrarlo entre el CuO y el Cu_2O , esta relación se puede observar a través del diagrama de Pourbaix, **figura 38**.



El origen de una corriente catódica es observada en la figura 69, la incidencia de un haz de radiación sobre la superficie del CuO provoca la excitación electrónica desde la banda de valencia a la banda de conducción donde ocurre la transferencia electrónica a la especie aceptora en el electrolito, $K_3[Fe(CN)_6]$; simultáneamente se produce la oxidación de otra especie en el contraelectrodo, Pt. El flujo de huecos se hace a través del contacto.

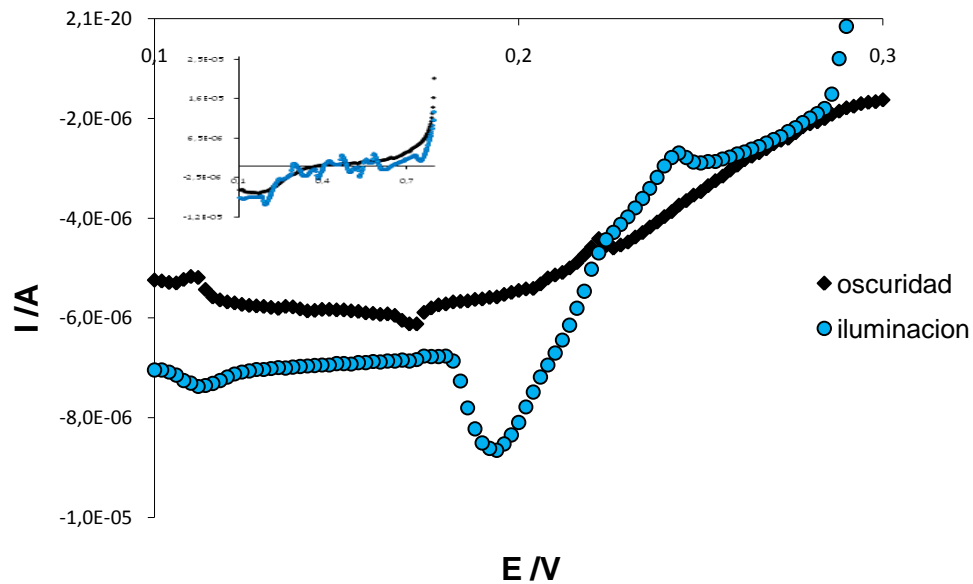


Figura 69. Corriente catódica del CuO bajo iluminación en una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$. Inset: Barrido lineal en una ventana de 0,1 a 0,8 V. Velocidad de barrido: 10 mV/s.

La adsorción de Fast Green sobre el semiconductor provoca un incremento de la corriente catódica cuando el sistema es iluminado; la absorción de la radiación en el visible aumenta de I_{del} del espectro de la radiación en el visible. Una vez que la molécula se excita desde el orbital HOMO al LUMO, ocurre la transferencia electrónica a la especie redox en solución. El proceso es completado cuando los electrones fluyen al orbital HOMO vacante desde la banda de valencia del semiconductor. Sin embargo en

la **figura 70**, se puede observar que no existen diferencias apreciables en la corriente catódica cuando dicho colorante es adsorbido al CuO. La recombinación de electrones entre la banda de conducción del semiconductor y las especies aceptoras en el electrolito es disminuida al añadir al medio electrolítico ciertas moléculas como la 4-terbutilpiridina (TBP) y el N-metilbenzimidazol (NMBI). El CuO por ser un semiconductor cuya brecha de banda, $E_g = 1,4$ eV presenta una recombinación más pronunciada, la separación de energética ente las bandas es menor. El estudio fue realizado en un medio acuoso por tal razón el empleo de estas moléculas no fue posible.

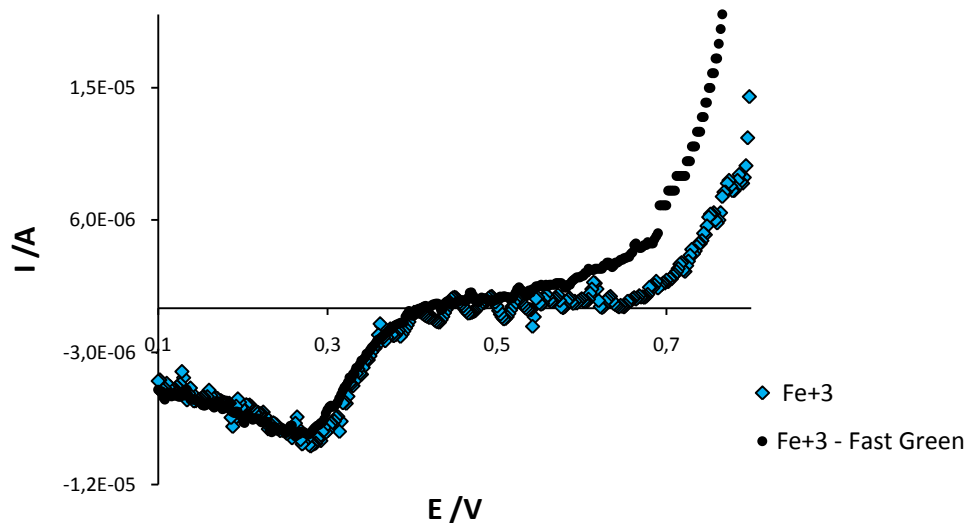


Figura 70. Corriente catódica del CuO bajo iluminación en una solución de $K_3[Fe(CN)_6]$. Inset: Barrido lineal en una ventana de 0,1 a 0,8 V.

La presencia de un fotopotencial es posible en condiciones de iluminación, este se puede observar en el rango de potencial comprendido entre 0,6 a 0,8 V. La modificación química superficial del CuO al realizar la adsorción de las moléculas de Fast Green, provoca un desplazamiento del potencial de banda plana, producto de una variación relativa de la concentración de los portadores de carga.

F. Conclusiones

- Solo una fracción de aproximadamente 9% del depósito de Cu es oxidado a CuO. Este porcentaje de relación carga de oxidación – electrodeposición no depende del potencial.

- Al variar el radio y la densidad de número de núcleos de cobre se observó que la relación carga de oxidación – carga de electrodeposición es independiente en el rango estudiado de dichas variables, es decir la fracción de óxido obtenido vía oxidación electroquímica es aproximadamente constante.

- El estudio electroquímico y espectrofotométrico de diversos colorantes permitió elegir al Fast Green, FCF, como el compuesto más idóneo para los estudios de fotocorriente debido a su posición relativa adecuada a la banda de valencia y conducción del CuO.

- La adsorción de Fast Green sobre la superficie de CuO, y carbono vítreo pueden ser descritas a través de la isoterma de Temkin, la descripción de dicho proceso fisicoquímico considera la existencia de interacciones laterales o la energía de interacción entre especies adsorbidas.

- La constante de equilibrio para los sistemas CuO – Fast Green y carbono vítreo – Fast Green son $1,2 \times 10^7 \text{ Lmol}^{-1}$, y $K = 1,8 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1}$, respectivamente; es decir $K_{\text{CuO-FCF}} = 6.49 \times 10^3 K_{\text{CV-FCF}}$.

- El análisis de la corriente en oscuro a potenciales superiores a 0,76 V, para un rango de núcleos de CuO comprendido entre 0,3263 y 0,3969 μm , permitió la evaluación de la corriente de intercambio, i_0 . Una tendencia progresiva al incremento fue encontrada.
- El promedio de la energía de potencial de banda plana determinada para el CuO es 0,769 V. No presentó variaciones considerables con la modificación del tamaño de los núcleos de CuO.
- Las oscilaciones de la corriente al hacer incidir un haz de radiación a la superficie del semiconductor son producto de la reducción fotoquímica del CuO produciendo óxido cuproso, Cu_2O , y un proceso de oxidación de Cu a Cu_2O . Un equilibrio redox dependiente del pH – potencial es posible encontrarlo entre el Cu_2O y el CuO.
- Origen de una corriente catódica del CuO bajo iluminación en una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, con una $\Delta I = 1,78 \times 10^{-6}$ A.
- Un fotopotencial es observado un vez que realiza una modificación química a la superficie del semiconductor, es decir la adsorción de moléculas de Fast Green.

G. Recomendaciones

- Aumentar el tamaño de los núcleos, y la densidad numérica de estos, para considerar un rango de trabajo más amplio al momento de medir el porcentaje de relación de carga de oxidación – carga de electrodeposición del cobre.

- Estudio por absorción molecular de la variación espectral del sistema de CuO – Fast Green adsorbido.

- Estudio de la fotocorriente empleando el mismo sistema CuO – Fast Green, en un medio orgánico, donde se añadan los compuestos orgánicos necesarios para inhibir la recombinación, entre algunos aditivos están la 4-ter-butilpiridina (TBP), y el N-metilbenzimidazol (NMBI), y los cationes alquílicos imidazolío de la pareja redox I_3^-/I^- .

H. Bibliografía

1. J. Gonzáles Velasco. *Fotoelectroquímica de semiconductores: Logros, Nuevos campos de estudio y problemas a resolver*. Congreso Iberoamericano de Electroquímica. La Laguna (Tenerife), España. (1990) pg. 191 – 222.
2. O'Regan, B.; Grätzel, M. *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 353 (6346), 737 – 740 (1991).
3. Günes, S.; Sariciftci, N. *Hybrid solar cells*. Inorganica Chimica Acta, 361, 581 – 588 (2008).
4. Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *Photoelectrochemical characteristics of cells with dyed and undyed nanoporous p-type semiconductor CuO electrodes*. J. Photochem, Photobiol. A: Chem, 194, 143 – 147 (2008).
5. Bemski, G. *Semiconductores*. Monografía N° 6. (1970).
6. Shalímová, K. V. *Física de los semiconductores*. Editorial «Mir» Moscú. (1975).
7. Kalvada, R.; Parsons, R. *Electrochemistry in Research and Development*. Plenum Press, New York, 35 – 51 (1985).
8. Stimming, U. *Photoelectrochemical studies of passive films*. Electrochimica Acta, 31(4), 415 – 429 (1986).
9. Hsiao, G. S.; Anderson, M. G.; Gorer, S.; Harris, D.; Penner, R. M. *Hybrid Electrochemical/Chemical Synthesis of Supported Luminescent Semiconductor Nanocrystallites with Size Selectivity: Copper (I) Iodide*. J. Am. Chem. Soc., 119, 1439 – 1448 (1997).
10. Alonso – Vante. *Electroquímica y electrocatalisis Volumen 1a*. e-libro.net. (2002).
11. Scharifker, B.; Hills, G. *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation*. Electrochimica Acta., 28, 879 – 889 (1983).
12. Milchev, A.; Stoyanov, S.; Kaishev, R. *Atomistic theory of electrolytic nucleation: I*. Thin Solid Films, 22, 255 – 265 (1974).
13. Milchev, A.; Stoyanov, S.; Kaishev, R. *Atomistic theory of electrolytic nucleation: II*. Thin Solid Films, 22, 267– 274 (1974).

14. Milchev, A. *Electrochemical phase formation on a foreign substrate – basic theoretical concepts and some experimental results*. Contemporary Physics., 32, 321 – 332 (1991).
15. Pejova, B.; Grozdanov, I.; Tanusevski, A. *Optical and thermal band gap energy of chemically deposited bismuth (III) selenide thin films*. Mater. Chem. Phys., 83, 245 (2004).
16. Gujar, T. P.; Shinde, V. R.; Kulkarni, S. S.; Pathan, H. M.; Lokhande, C. D. *Room temperature electrodeposition and characterization of bismuth ferric oxide (BFO) thin films from aqueous nitrate bath*. Applied Surface Science., 252, 3585 – 3590 (2006).
17. Kong, F.; Dai, S.; Wang, K. *Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells*. Advances in Optoelectronics., ID 75384 (2007).
18. Longo, C.; De Paoli, M. *Dye-Sensitized Solar Cells: A Successful Combination of Materials*. J. Braz. Chem. Soc., 14 (6), 889-901 (2003).
19. Tachibana, Y.; Moser, J.E.; Grätzel, M.; Klug, D.R.; Durrant, J.R. *Subpicosecond Interfacial Charge Separation in Dye-Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide Films*. J. Phys. Chem., 100, 20056 (1996).
20. Nazeeruddin, M.K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. *Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge – transfer sensitizers (X= Cl, Br, I, CN, and SCN) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes*. J. Am. Chem. Soc., 115, 6382 (1993).
21. Liu, B.; Zhu, W.; Wu, W.; Mu Ri, k.; Tian, H. *Hybridized ruthenium (II) complexes with high molar extinction coefficient unit: Effect of energy band and adsorption on photovoltaic performances*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194, 268 – 274 (2008).
22. Hara, K.; Sato, T.; Katoh, R.; Furube, A.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Suga, S.; Sayama, H.; Sugihara, H.; Arakawa, H. *Molecular Desing of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells*. J. Phys. Chem. B, 107, 597 – 606 (2003).
23. Zhang, X.; Zhang, J.; Xia, Y. *Molecular desing of coumarin dyes with high efficiency in dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194, 167 - 172 (2008).

24. Wang, Z. S.; Li, F.Y.; Huang, C.H. *Photocurrent enhancement of hemicyanine dyes containing RSO-3 group through treating TiO₂ films with hydrochloric acid*. Journal of Physical Chemistry B., 105 (38), 9210 – 9217 (2001).
25. Li, S. L.; Jiang, K. J.; Shao, K. F.; Yang, L. M. *Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells*. Chemical Communications, 26, 2792–2794 (2006).
26. Kitamura, T.; Ikeda, M.; Shigaki, K.; et al. *Phenyl-conjugated oligoene sensitizers for TiO₂ solar cells*, Chemistry of Materials., 16 (9), 1806–1812 (2004).
27. Hara, K.; Kurashige, M.; Ito, S.; et al. *Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells*. Chemical Communications, 2, 252–253 (2003).
28. Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes*. Journal of the American Chemical Society, 126 (39), 12218–12219 (2004).
29. Atkins, Peter. Físico – Química. Editorial Addison Wesley, 3^{era} Edición, Capítulo 31, (1991).
30. Castellan, Gilbert. Físico – Química. Editorial Addison Wesley Longman, 2^{da} Edición. Capítulo 18, (1998).
31. Zhang, R.; Pan, J.; Briggs, E.; Thrash, M.; Kerr, L. *Studies on the adsorption of RuN₃ dye on sheet-like nanostructured porous ZnO films*. Solar Energy Materials & Solar Cells., 92, 425 – 431 (2008).
32. Oskam, G.; Bergeron, B.V.; Meyer, G.J.; Searson, P.C. *Pseudohalogens for Dye-Sensitized TiO₂ Photoelectrochemical Cells*. J. Phys. Chem. B., 105, 6867 - 6873 (2001).
33. Wim, C.; Sinke; Wienk, M. *Solid-state organic solar cells*. Nature, 395, 527 – 622 (1998).
34. Li, B.; Wang, L.; Kang, B.; Wang, P.; Qiu, Y. *Review of recent progress in solid-state dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Material and Solar Cells., 90, 549 – 573 (2006).
35. Yang, L.; Zhang, Z.; Fang, S.; Gao, X.; Obata, M. *Influence of the preparation conditions of TiO₂ electrodes on the performance of solid-state dye-sensitized solar cells with CuI as a hole collector*. Solar Energy, 81, 717 – 722 (2007).

36. Kubo, W.; Kitamura, T.; Hanabusa, K.; Wada, Y.; Yanagida, S. *Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator*. *Chemical Communications*, 4, 374–375 (2002).
37. Berginc, M.; Opara Krašovec, U.; Hočevar, M.; Topič, M. *Performance of dye-sensitized solar cells based on ionic liquids: Effect of temperature and iodine concentration*. *Thin Solid Films*. (2007).
38. Ren, Y.; Zhang, Z.; Fang, S.; Yang, M.; Cai, S. *Application of PEO based gel network polymer electrolytes in dye-sensitized photoelectrochemical cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, 71, 253 (2002).
39. Grätzel, M. *Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164, 3-14 (2004).
40. Sumikura, S.; Mori, S.; Shimizu, S.; Usami, H.; Suzuki, E. *Photoelectrochemical characteristics of cells with dyed and undyed nanoporous p-type semiconductor CuO electrodes*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 194, 143 – 147 (2008).
41. Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions* (1974).
42. Milchev, A.; Zapryanova, T. *Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part I*. *Electrochimica Acta*, 51, 2926 – 2933 (2006).
43. Milchev, A.; Zapryanova, T. *Nucleation and growth of copper under combined charge transfer and diffusion limitations: Part II*. *Electrochimica Acta*, 51, 4916 – 4921 (2006).
44. Gorer, S.; Hsiao, G. S.; Anderson, M. G.; Stiger, R. M.; Lee, J.; Penner, R. M. *A hybrid electrochemical/chemical synthesis of semiconductor nanocrystals on graphite: a new role for electrodeposition in materials synthesis*. *Electrochimica Acta*, 43, 2799 – 2809 (1998).
45. Nakaoka, K.; Ueyama, J.; Ogura, K. *Photoelectrochemical behavior of electrodeposited CuO and Cu₂O thin films on conducting substrates*. *Journal of The Electrochemical Society*, 15, C661 – C665 (2004).
46. Anandan, S.; Wen, X.; Yang, S. *Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells*. *Materials Chemistry and Physics*, 93, 35 – 40 (2005).

47. Bard, A. J. *Encyclopedia of Electrochemistry, Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Editorial Wiley-vch. Capitulo 1, (2002).
48. Sander, U.; Strehblow, H.-H.; Dohrmann. *In Situ Photoacoustic Spectroscopy of Thin Oxide Layers on Metal Electrodes. Copper in Alkaline Solution*. J. Phys. Chem., 85, 447 – 450 (1981).
49. Collisi, U.; Strehblow, H.-H. *A Photoelectrochemical Study of Passive Copper in Alkaline Solutions*. J. Electroanal. Chem., 210, 213 – 227 (1986).

I. Notación y Unidades

A = área del electrodo (cm^2)

D = coeficiente de difusión (cm^2/s)

E_{BC} : energía de la banda de conducción (eV)

E_{BV} : energía de la banda de valencia (eV)

E_{F} : energía del nivel de Fermi (eV)

E_{FB} = energía de banda plana (eV)

E_{g} = brecha de banda (eV)

E_{REDOX} = energía de la cupla redox (eV)

F = constante de Faraday (C/mol)

g = energía de interacción entre especies adsorbidas. Constante en la isoterma de Temkin

i_0 = corriente de intercambio (Acm^{-2})

I = corriente (A)

k_{ht} = constante de cinética heterogénea (cm s^{-1})

K = constante de equilibrio

M = masa molecular (g/mol)

N_o = número de sitios activos (cm^{-2})

N_s = densidad de número de núcleos (cm^{-2})

Q = carga (C)

r = radio (cm)

R = constante de los gases ($\text{J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T = temperatura (K)

z = número de electrones transferidos

ε = coeficiente de absortividad molar ($\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

η = sobrepotencial (V). Se define como $E - E_{\text{eq}}$.

θ_A = fracción de superficie cubierta por el adsorbente

κ = constante de proporcionalidad

λ = longitud de onda (nm)

ρ = densidad (g/cm^3)

Γ = concentración superficial (mol.cm^{-2})

$\Delta R/R$ = variación de la cantidad de radiación reflejada.

K = constante de proporcionalidad que involucra, $\kappa \left[\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \varepsilon(\lambda) d\lambda \right]$