

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ELECTRODEPÓSITO DE Cu_2O SOBRE
ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS DE TiO_2
MODIFICADOS CON DENDRÍMEROS PAMAM PARA
APLICACIONES EN DISPOSITIVOS DE
TRANSDUCCIÓN DE ENERGÍA QUÍMICA EN
ELECTRICIDAD”**

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. BRENDA VANESSA MORALES PONCE

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JULIO, 2010

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I.Q Brenda Vanessa Morales Ponce

DIRIGIDA POR

Dr. Juan Manríquez Rocha

SINODALES

Dr. Luis Godínez Mora-Tovar
Presidente

Firma

Dr. Juan Manríquez Rocha
Secretario

Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Vocal

Firma

RESUMEN

Las propiedades electroquímicas asociadas a los semiconductores siguen motivando su obtención con la finalidad de aplicarlos en el desarrollo de dispositivos novedosos, que generen potencia eléctrica con base en tecnologías ambientalmente compatibles. En este contexto, el Cu_2O es un óxido semiconductor barato y de baja toxicidad sumamente atractivo para su utilización en las aplicaciones arriba mencionadas. En este trabajo de investigación se optimizaron los parámetros de electrodeposición de Cu_2O sobre películas de TiO_2 nanoestructurado, con la finalidad de averiguar preliminarmente sus propiedades de transducción de energía química en potencia eléctrica.

En el capítulo 1 se plantean los aspectos teóricos de los semiconductores como requisitos esenciales para comprender el comportamiento electroquímico de las películas de TiO_2 y Cu_2O , que son los materiales clave para la construcción de heterouniones $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$.

En el capítulo 2 se discute y plantea a la técnica de electrodeposición como viable para la obtención de las películas de Cu_2O en medio ácido. Así mismo se propone que la eficiencia de depósito de este semiconductor podría ser mejorada con el empleo de dendrímeros PAMAM, previamente confinados en la superficie de electrodos nanoestructurados de TiO_2 .

En el capítulo 3 se muestran los resultados concernientes a la optimización de la técnica de electrodeposición de Cu_2O sobre películas de TiO_2 funcionalizadas con dendrímeros. Finalmente, en el capítulo 4, fue llevada a cabo la exploración preliminar del empleo de películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ como ánodos de dispositivos de transducción de energía química en potencia eléctrica.

ABSTRACT

Associated electrochemical properties to semiconductors still motivate its synthesis in order to applying them into the development of novel devices, which can generate electric power through ecologically compatible technologies. Cu_2O in this context is a cheap and nontoxic semiconductor oxide, strongly attractive for being employed into the mentioned applications. In this investigation, were optimized the parameters for carrying out the electrodeposition of Cu_2O over nanostructured TiO_2 films, in order to figure out preliminary their properties as transducer of chemical energy into electric power.

Theoretical aspects about the semiconductors were discussed in chapter 1 as the basics for understanding the electrochemical behavior of TiO_2 and Cu_2O films, which are the key materials for the construction of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions.

Electrodeposition technique is discussed and proposed in chapter 2, as a viable way for obtaining Cu_2O films in acidic medium. Covalent confinement of PAMAM-type dendrimers over TiO_2 surfaces were also proposed as a strategy for improving the deposition efficiency of this oxide semiconductor.

Chapter 3 shows the results concerning the optimization of the technique of electrodeposition of Cu_2O on TiO_2 films containing dendrimers, leading to the generation of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ heterojunctions.

Results concerning to the optimization of the Cu_2O electrodeposition over dendrimer-functionalized TiO_2 films were presented in chapter 3. Finally, the preliminary exploration of $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ films as anodes contained in devices for converting the chemical energy into electric power were carried out in chapter 4.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. Juan Manríquez Rocha**

*Con todo mi amor y respeto
a mis padres (Juan Morales y Esthela Ponce)*

Agradecimientos

A Dios por darme la oportunidad de finalizar un logro mas en mi vida.

A mis padres Juan y Esthela, porque gracias a sus consejos y a su siempre incondicional apoyo, he logrado cumplir con cada una de mis metas.

A Jesús y mis hermanos, Juan Carlos, Ricardo, César y Edgar, gracias por su apoyo, así como a Sarahí y mis sobrinos Ervín y Gabriel.

A mis amigos Vanessa, Octavio, Daniel y Juliana, que estuvieron conmigo durante toda esta etapa, compartiendo aventuras, experiencias y desveladas.

Al Dr. Juan Manriquez Rocha, por su asesoramiento científico y estímulo para seguir creciendo intelectualmente

Al Dr. Luis Antonio Frade Ortiz y al Dr. Luis Arturo Godínez Mora-Tovar, por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de la tesis.

A CIDETEQ por la oportunidad de realizar este trabajo y a CONACyT por la beca otorgada durante la realización de este proyecto

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

CONTENIDO

Introducción general y justificación	1
Hipótesis	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4

Capítulo 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados	5
1. Bases teóricas de los materiales semiconductores	6
1.1 Semiconductores másicos	6
1.2 Clasificación de los semiconductores másicos	8
1.2.1 Semiconductores intrínsecos	8
1.2.2 Semiconductores extrínsecos	8
1.3 Nivel de Fermi	9
1.4 Interfase semiconductor – electrolito	12
1.5 Semiconductores nanoparticulados	15
1.6 Heteroestructuras semiconductoras	16
2. Conclusiones	18

Capítulo 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu₂O y materiales dendríticos como acomplejantes de iones Cu(II)	19
1 Generalidades sobre el Cu ₂ O	20
1.1 Procesos de descomposición fotoasistida en semiconductores	21
2 Técnicas de depósito de Cu ₂ O	22
2.1 Spray pirolisis	22
2.2 Depósito químico en fase vapor	22
2.3 Pulverización catódica o sputtering	23
2.4 Electrodeposición o depósito electroquímico	24
2.4.1 Fundamentos básicos de la técnica de electrodeposición	24

2.4.2 Antecedentes del electrodepósito de Cu ₂ O	25
2.4.3 Comportamiento tipo p y n del Cu ₂ O y su relación con vacancias de cobre y oxígeno	25
3 Energética de las superficies de TiO ₂ /p-Cu ₂ O y TiO ₂ /n-Cu ₂ O	28
4 Materiales dendríticos	30
4.1 Dendrímeros de tipo poliamidoamina	31
4.2 Propiedades ácido base y complejantes de los dendrímeros PAMAM frente a los iones Cu(II)	33
5. Conclusiones	35

Capítulo 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu₂O sobre electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados con dendrímeros poliamidoamina	36
1. Electrodos nanoestructurados de TiO ₂	37
1.1 Fundamentos del método de depósito electroforético	37
1.2 Obtención de películas nanoestructuradas de TiO ₂ sobre láminas de Ti	39
1.3 Metodología experimental	39
1.4 Resultados y discusión	42
1.4.1 Microscopía óptica	42
1.4.2 Difracción de rayos X (XRD)	44
1.4.3 Reflectancia difusa y espectroscopia de fotocorriente	45
1.5 Conclusiones	50
2. Obtención de películas de Cu ₂ O tipo n mediante la técnica de electrodepósito	50
2.1 Metodología experimental	50
2.1.1 Influencia del potencial aplicado	51
2.1.2 Influencia del tiempo de electrodepósito	54
2.2 Resultados y discusión	55
2.2.1 Perfilometría	55
2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)	56
2.3 Conclusiones	58
3. Electrodepósito de Cu ₂ O sobre OTE modificado con dendrímeros PAMAM	58
3.1 Metodología experimental	58

3.2 Resultados y discusión	62
3.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	62
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	64
3.3 Conclusiones	65
4. Comportamiento semiconductor extrínseco de las películas de Cu ₂ O	65
4.1 Metodología experimental	65
5 Obtención de nanoestructuras de TiO ₂ /Cu ₂ O sobre electrodos de Ti	68
5.1 Metodología experimental	68
5.2 Resultados y discusión	68
5.2.1 Difracción de rayos X (XRD)	68
5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	70
5.3 Conclusiones	72

Capítulo 4

Construcción y evaluación preliminar de dispositivos de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO₂/Cu₂O

1. Energías alternativas	74
1.2 Baterías	75
1.3 Componentes básicos de una batería	76
1.3.1 Electrodo	76
1.3.2 Electrolito	77
1.3.3 Separadores	77
1.4 Operación de la celda	77
1.4.1 Proceso de descarga	78
1.4.2 Proceso de carga	78
1.5 Parámetros característicos de una batería	78
1.5.1 Capacidad Q	79
1.5.2 Capacidad específica Q_s	79
1.5.3 Energía específica E_s	80
1.5.4 Potencia específica	80
1.6 Clasificación de las baterías de las baterías de acuerdo a la relación carga/descarga	80
1.6.1 Pilas primarias	80

1.6.2 Pilas secundarias	81
2. Construcción y evaluación preliminar de baterías empleando electrodos de TiO ₂ /Cu ₂ O	81
2.1 Metodología experimental	82
2.1.1 Ensamblado del dispositivo de transducción de energía electroquímica tipo pila primaria.	82
2.2 Resultados y discusión	83
2.2.1 Descarga en régimen estacionario de los dispositivos de transducción de energía química en electricidad	83
2.2.2 Justificación preliminar de reacción global de las pilas ensambladas con ánodos de tipo Ti/TiO ₂ /Cu ₂ O y Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O	85
2.2.3 Justificación de los potenciales a circuito abierto en dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de Ti/TiO ₂ /Cu ₂ O y Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O	88
2.3 Modificación química de los electrodos de Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O empleados para ensamblar dispositivos voltaicos	90
2.3.1 Metodología experimental	92
2.3.2 Descarga en régimen estacionario de los dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O modificados con MPA	92
2.4 Propiedades energéticas de los dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O y Ti/TiO ₂ /M-Dens/Cu ₂ O/MPA	93
2.4.1 Metodología experimental	93
2.4.2 Cálculo de los parámetros energéticos de los dispositivos voltaicos	94
2.5 Conclusiones	97
Conclusiones generales y perspectivas a futuro	98
1. Conclusiones generales	99
2. Perspectivas a futuro	100

Anexos	101
1. Técnicas empleadas	102
1.1 Voltamperometría cíclica	102
1.2 Difracción de rayos X	105
1.3 Microscopía electrónica de barrido	107
1.3.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)	108
1.4 Perfilometría	109
Referencias	111

ABREVIATURAS EMPLEADAS

APS	3-aminopropil-trietoxisilano
CVD	Depósito químico de vapor (por sus siglas en inglés <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
EDC	1-(3-dimetilamino)-propil-3-etilcarbodiimida
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (por sus siglas en inglés <i>Energy Dispersive x-ray Spectroscopy</i>)
EPD	Depósito Electroforético (por sus siglas en inglés <i>Electrophoretic deposition</i>)
E_F	Nivel de Fermi
E°	Potencial redox
FL	Fotoluminiscencia
IPCE	Eficiencia de conversión del fotón incidente a corriente (por sus siglas en inglés <i>Incident-Photon-to-Current-Efficiency</i>)
M-Dens	Modificación con dendrímeros
OC	Circuito abierto (por sus siglas en inglés <i>Open Circuit</i>)
OTE	Electrodo ópticamente transparente (por sus siglas en inglés <i>Optically transparent electrode</i>)
PAMAM	Poliamidoamina
PC	Carbonato de Propileno (por sus siglas en inglés <i>Carbonate Propylene</i>)
PS	Espectroscopia de fotocorriente (por sus siglas en inglés <i>Photocurrent Spectroscopy</i>)
RPE	Resonancia Paramagnética de Electrón
SEM	Microscopia de barrido electrónico (por sus siglas en inglés <i>Scanning Electrode Microscopy</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-visible
VC	Voltamperometría cíclica
XRD	Difracción de rayos X (por sus siglas en inglés <i>X-Ray Diffraction</i>)

Introducción general y justificación

*“Las ciencias aplicadas no existen,
sólo las aplicaciones de la ciencia”*

Louis Pasteur

INTRODUCCIÓN GENERAL Y JUSTIFICACIÓN

La nanotecnología constituye una verdadera revolución científico/tecnológica porque recientemente ha impactado en casi todos los campos de investigación. Esto se debe fundamentalmente a que los seres humanos hemos adquirido la habilidad de manipular y organizar sistemáticamente la materia en un nivel nanométrico (1-100nm). Como ejemplo específico, el diseño de materiales en nanoescala, sus métodos de caracterización, manipulación y ensamblaje han dado lugar a un contexto radicalmente novedoso para desarrollar fuentes de energía eficientes, económicamente convenientes y poco contaminantes.

Para lograr la construcción de materiales estructurados que tengan una influencia directa sobre los rendimientos electroquímicos de conversión de energía química en eléctrica, se han desarrollado nuevos procedimientos electro- y químicos de síntesis, esperando con esto modificar las propiedades texturales y morfológicas que tengan influencia sobre el área electroactiva. En este contexto el Cu_2O es un material de gran importancia para la generación de energía fotovoltaica de bajo costo. Sin embargo, su tendencia a la fotoreducción vía la reacción $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \xrightarrow{h\nu} 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ha provocado que sus propiedades fotovoltaicas sean desestimadas. En consecuencia, la exploración de este material como ánodo de pilas primarias ha sido recientemente retomada.

Por su versatilidad e infraestructura sencilla, el depósito electroquímico es la ruta más empleada para la obtención de películas de Cu_2O . Una revisión sistemática de la literatura indica que en la práctica, las películas de Cu_2O son típicamente electrogeneradas en medio acuoso alcalino (Reacciones *i* y *ii*) con la finalidad de evitar la formación de Cu metálico (Reacción *iv*), que es considerado un producto indeseado de la reducción de Cu^{2+} efectuada en medio ácido (Reacción *iii*).



El contenido de Cu metálico presente como producto secundario en películas de Cu_2O obtenidas mediante electrodeposición debe ser rigurosamente controlado, ya que se ha observado que este metal modifica seriamente las características semiconductoras del óxido metálico en cuestión. En este contexto, el comportamiento tipo p ó n de la películas de Cu_2O ha sido explicado satisfactoriamente en función de la presencia de vacancias de cobre (V_{Cu}) o de oxígeno (V_{O}), respectivamente. Sin embargo, la relación que existe entre el contenido de Cu metálico en películas de Cu_2O obtenidas por electrodeposición y su comportamiento semiconductor aún no se ha entendido por completo.

En el presente trabajo se estudió la obtención vía electrodeposición y en medio ácido (buffer de acetatos pH 4.5) de películas de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 previamente modificados con materiales dendríticos. Con la finalidad de evaluar si estos modificadores orgánicos permiten amortiguar los cambios de pH interfacial, experimentos con TiO_2 no modificado también fueron efectuados para comparación. La metodología optimizada no sólo permitiría tener una ruta de obtención de Cu_2O con contenido de Cu metálico regulado, sino también con altos rendimientos de reacción debido a la preconcentración interfacial del Cu^{2+} en las unidades dendríticas vía complejación. Posteriormente, se evaluó el tipo de comportamiento semiconductor (n ó p) para películas mixtas de Cu_2O generadas por electrodeposición en presencia y ausencia de recubrimientos dendríticos.

En la última parte de este trabajo, fueron efectuados experimentos preliminares dirigidos a la evaluación del uso potencial de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ estudiadas como ánodos de pilas primarias donde el par triioduro-ioduro se aprovecha en semireacción de reducción.

HIPÓTESIS

Hipótesis 1

Los dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) generación 3.5 contienen 64 grupos COOH periféricos ($pK_a \sim 3.8$), así como múltiples sitios complejantes de cationes metálicos de tipo amina secundaria ($>NH$) y terciaria ($>N-$) en su interior. De esta forma, se infiere que el control de las concentraciones interfaciales tanto de los iones H^+ y Cu^{2+} en interfases TiO_2 /buffer de acetatos pH 4.5 pudiera ser alcanzado una vez que el material dendrítico sea confinado químicamente en la superficie de este óxido semiconductor.

Hipótesis 2

El empleo de películas de TiO_2/Cu_2O como ánodos de pilas primarias podría llevarse a cabo si la oxidación espontánea del Cu_2O fuera provocada por acción de una semireacción de reducción con potencial redox apropiadamente más positivo que el de la película de óxidos.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y optimizar el electrodepósito de Cu_2O sobre electrodos de TiO_2 nanoestructurado, previamente modificado con materiales dendríticos de tipo poliamidoamina (PAMAM), sumergidos en medio acuoso ácido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obtener y caracterizar películas nanoestructuradas de TiO_2 sobre electrodos de Ti (Ti/TiO_2).

Optimizar los parámetros de electrodepósito para la obtención de recubrimientos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de Ti/TiO_2 ($Ti/TiO_2/Cu_2O$), modificados o no con materiales dendríticos.

Obtener una respuesta preliminar de los electrodos de $Ti/TiO_2/Cu_2O$ cuando se los emplea como ánodos en pilas primarias manufacturadas a nivel laboratorio.

**Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores
másicos y nanoestructurados**

1. Bases teóricas de los materiales semiconductores

1.1 Semiconductores másicos

Las propiedades electrónicas de los sólidos son usualmente descritas en términos del modelo de bandas (Figura 1), el cual se deriva directamente de la distribución estadística de los niveles de energía atómica [1]. Los niveles de energía de átomos aislados tienen valores definidos sin embargo, cuando los átomos se ponen en contacto uno con otro participan en enlaces moleculares, sus orbitales interactúan y las posiciones de los niveles energéticos individuales cambian. Cuando finalmente este conjunto de átomos forma una red cristalina, los niveles de energía individual se combinan para formar bandas de energía [2].

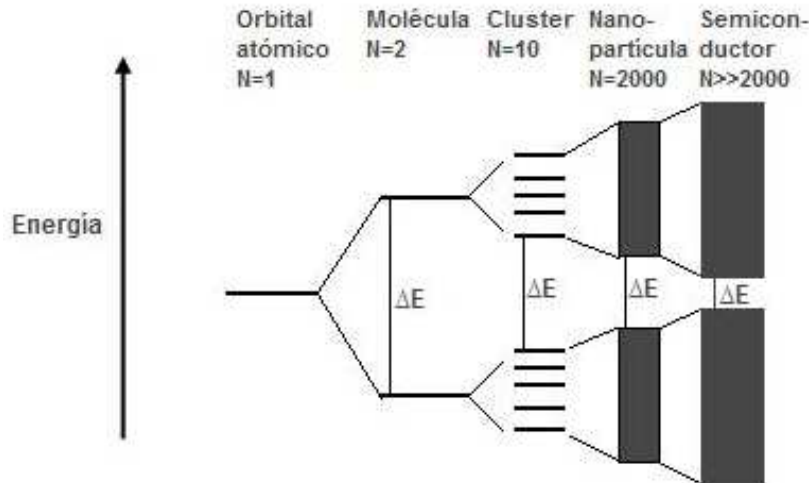


Figura 1. Representación esquemática de las bandas de energía, ΔE , en función del solapamiento de los orbitales atómicos desde los átomos individuales hasta el cristal.

La energía de los electrones en un cristal consiste en grupos de estados de energía llenos y vacíos, llamados bandas de valencia (B.V) y de conducción (B.C), respectivamente. Entre estas bandas de energía existe una zona en la que la

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados

probabilidad de existencia del electrón es casi y se le denomina “bandgap” o banda prohibida [3]. Entonces un semiconductor se puede definir como un material sólido cristalino o amorfo con una energía prohibida moderada, cuya magnitud se encuentra entre las energías prohibidas correspondientes a los conductores y a los aislantes.

En el estudio de las interfases semiconductor-electrolito, es de gran importancia conocer los bordes de banda prohibida, ya que indican las limitaciones termodinámicas en los procesos fotoasistidos que pudieran ser llevados a cabo por los portadores de carga. En la literatura es común encontrar diagramas energéticos para diversos materiales semiconductores másicos (Figura 2) [4].

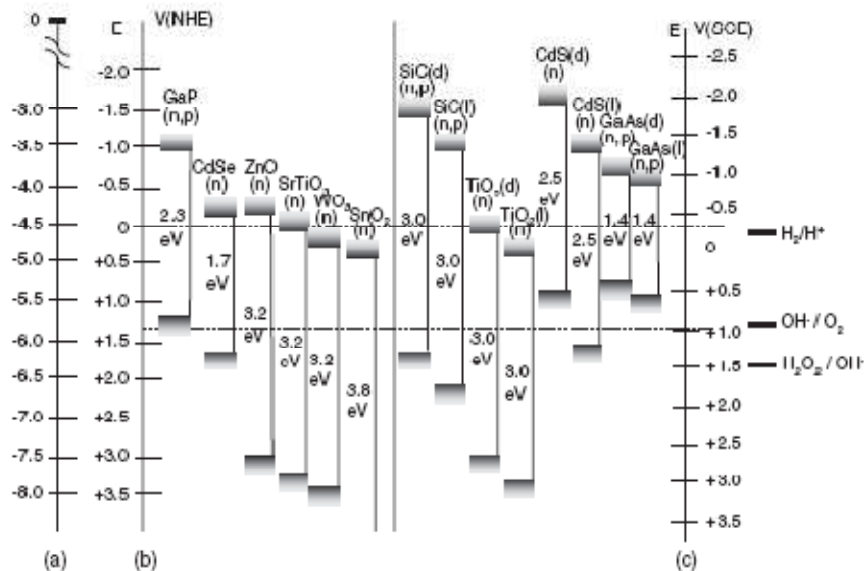


Figura 2. Posición de las bandas de energía para varios semiconductores másicos con respecto a la escala del (a) vacío, (b) electrodo normal de hidrógeno (ENH) y (c) electrodo de calomel saturado (ECS).

1.2 Clasificación de los semiconductores másicos

1.2.1 Semiconductores intrínsecos

El semiconductor intrínseco es un material formado por un solo tipo de átomos o de elementos químicos, con una cantidad insignificante de impurezas (n_i) tal y como lo indica la Ecuación 1, donde E_g es la energía del band gap, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

$$n_i = 2.5 \times 10^{19} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1)$$

Los cristales puros de silicio son un ejemplo típico de esta clase de semiconductores, donde el número de electrones (n) es igual al número de huecos (p), $n_i = n = p$. [5]

1.2.2 Semiconductores extrínsecos

Un semiconductor extrínseco resulta de agregar impurezas con átomos de otras sustancias a un semiconductor intrínseco. A este proceso de impureza se le conoce como dopaje y se utiliza para obtener sitios donadores o aceptores de electrones que permitan transportar la carga eléctrica a otros puntos del cristal.

Los semiconductores extrínsecos se dividen en tipo n y p. En los primeros se añade un donador de electrones al sistema, por lo que la concentración de huecos positivos disminuye. De esta forma la concentración de electrones es grande, en comparación con la concentración de huecos, por lo que la conducción se produce predominantemente por los electrones. [6] La concentración de huecos se puede expresar de acuerdo con la Ecuación (2) donde N_D es la concentración de los átomos donadores.

$$p = \frac{n^2}{N_D} \quad (2)$$

De manera simétrica, en un semiconductor tipo p hay una adición de aceptores de electrones al sistema, por lo que la concentración de huecos positivos de la banda de valencia aumenta. Los semiconductores dopados así, conducen la corriente eléctrica fundamentalmente por huecos [6]. La concentración de electrones es definida por la Ecuación 3 donde N_A es la concentración de los átomos aceptores.

$$n = \frac{n^2}{N_A} \quad (3)$$

1.3 Nivel de Fermi

Un concepto importante en la descripción de electrodos semiconductores es el nivel de Fermi (E_F), que define la distribución de electrones y huecos entre los niveles de energía disponibles en un sólido. Dicho de otra manera, todos los niveles de energía por debajo del nivel de Fermi son ocupados por electrones, mientras que todos los niveles por encima del mismo son ocupados por huecos. Desde el punto de vista químico, el nivel de Fermi es una medida de la energía electroquímica (potencial electroquímico $\bar{\mu}_i$) de los electrones en el sólido [4], que se define como:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \theta_i \quad (4)$$

donde μ_i es el potencial químico, z_i la carga de la especie i , F la constante de Faraday y θ_i el potencial interno de la fase.

De acuerdo con la Ecuación 5, el Nivel de Fermi E_F en un semiconductor intrínseco se encuentra entre sus bandas de valencia E_V y de conducción E_C debido a que las masas efectivas de los electrones m_e y de los huecos m_h se asumen iguales.

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{m_h}{m_e} \right)^{3/2} \quad (5)$$

De esta forma, la concentración de los electrones (donadores) N_D y huecos (aceptores) N_A en un semiconductor determinan la posición del nivel de Fermi E_F , tal y

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados

como lo expresa la Ecuación 6 y 7, donde N_C y N_V son las densidades de los niveles energéticos en la banda de conducción y de valencia, respectivamente.

$$N_D = N_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \quad (6)$$

Para un semiconductor tipo n, el nivel de Fermi se mueve hacia el borde de la banda de conducción mientras que para un semiconductor tipo p se mueve hacia el borde de la banda de valencia (Figura 3).

$$N_A = N_V \exp\left[\frac{-(E_F - E_V)}{kT}\right] \quad (7)$$

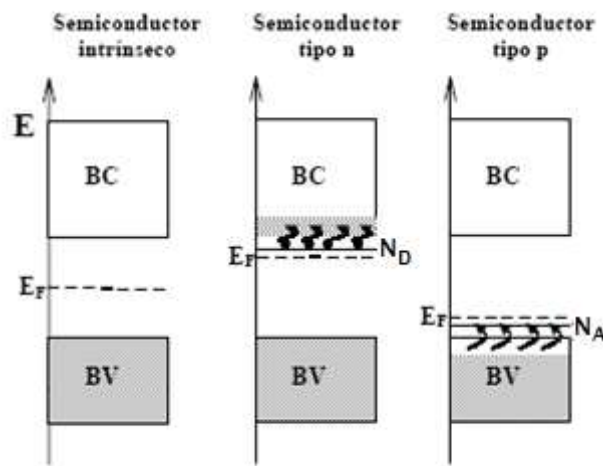


Figura 3. Posición del nivel de Fermi y densidad de estados ocupados para semiconductores intrínseco, tipo n y tipo p.

Por otro lado, el E_F puede ser controlado aplicando un potencial externo E , de modo que se modifica la concentración de electrones en la superficie respecto a los valores de equilibrio. Cuando el potencial aplicado es tal que no hay diferencia de potencial entre el seno del material y la superficie, las bandas son planas, resultando que la

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados

caída de potencial en la región espacial es nula $\Delta\phi_0 = 0$ (Figura 4). Esta condición corresponde a un único potencial para cada sistema, llamado potencial de banda plana E_{fb} .

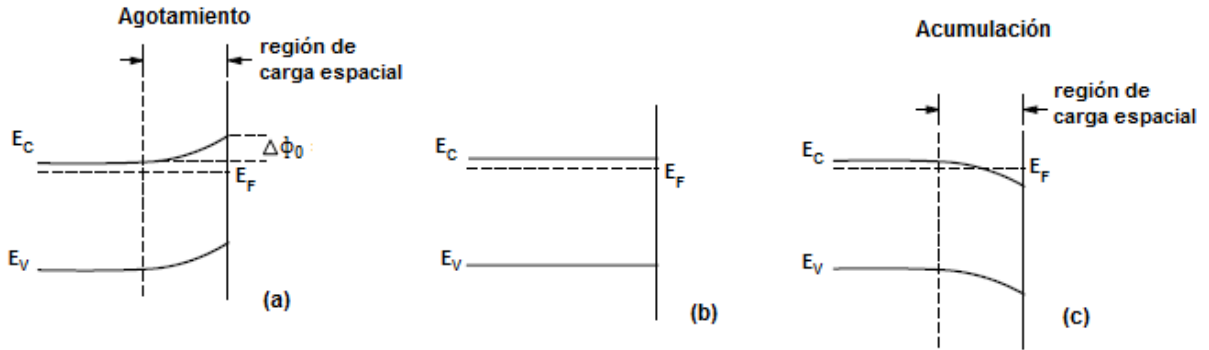


Figura 4. Interfase semiconductor-electrolito polarizada con respecto a un electrodo de referencia para un semiconductor tipo n. (a) $E > E_{fb}$, la superficie presenta un exceso de carga positiva (agotada en electrones), (b) $E = E_{fb}$, por lo tanto no hay diferencia entre las bandas del seno y la superficie del material y (c) $E < E_{fb}$, existe un exceso de carga negativa en la superficie por acumulación de electrones.

Para óxidos semiconductores y de acuerdo con la Ecuación 8 (donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, F es la constante de Faraday, pH_{ZCP} es el punto isoeléctrico de la superficie del semiconductor y E_{fb}° es el potencial de banda bajo la última condición), el E_{fb} tiene una dependencia de tipo nernstiana con el pH en disoluciones acuosas [7].

$$E_{fb} = E_{fb}^\circ + 2.303 \frac{RT}{F} (pH_{ZCP} - pH) \quad (8)$$

1.4 Interfase semiconductor-electrolito

El contacto entre un semiconductor y un electrolito induce un reordenamiento de cargas hasta que el sistema se equilibra eléctricamente, es así como se genera un gradiente de potencial tanto del lado de la disolución como del lado sólido (Figura 5). Sobre el semiconductor se forma una doble capa cargada (capa de Helmholtz y de Gouy-Chapman) ya sea por adsorción de iones o moléculas, por dipolos orientados o por la formación de enlaces superficiales entre el sólido y las especies en disolución. Las cargas expuestas en el semiconductor no están localizadas solamente en el plano de la interfase, sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita hacia el interior del semiconductor (región de carga espacial).

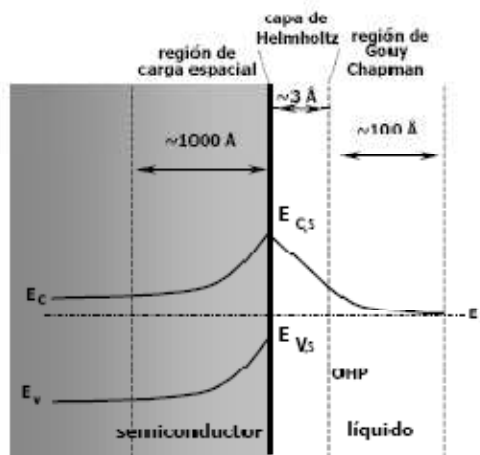


Figura 5. Esquematización de una interfase semiconductor-electrolito. La interfase se puede dividir en tres zonas: la región de carga espacial en el semiconductor, la región de Helmholtz entre el sólido y el plano externo de Helmholtz (OHP), y la región de Gouy-Chapman en la solución.

Cuando el semiconductor se pone en contacto con la disolución acuosa, un fenómeno de transferencia de carga espontánea a través de la interfase tiene lugar con la finalidad de igualar el nivel de Fermi E_F del semiconductor y el potencial redox de la

solución $E_{F,redox}$ [1]. En consecuencia, tanto el nivel de Fermi del sólido, como las bandas de valencia y de conducción se curvan.

Para un semiconductor tipo n, la curvatura (o doblamiento de bandas) tiene lugar como lo indica la Figura 6 debido a que la transferencia de los portadores mayoritarios (electrones) es promovida hacia la disolución, generándose una *región de agotamiento*. En caso contrario, cuando la transferencia de carga promueve una acumulación de portadores mayoritarios, se forma una *región de acumulación* y las bandas se curvean en sentido contrario al caso anterior.

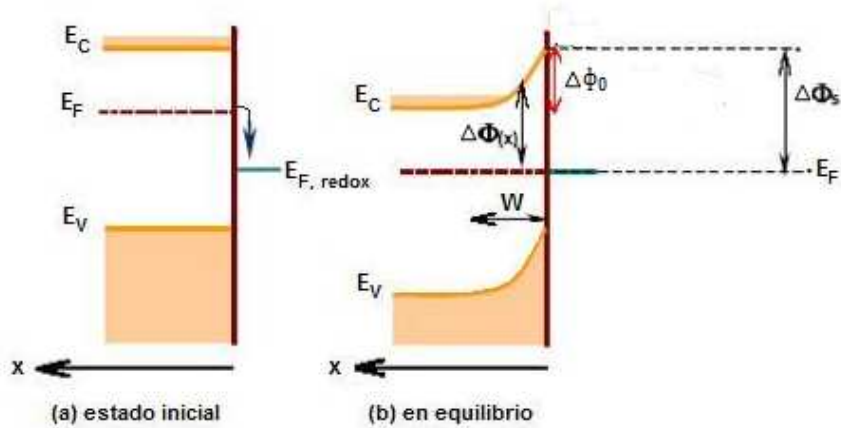


Figura 6. Diagrama de energía de un semiconductor tipo n en contacto con un electrolito, W es la extensión de la región de la carga espacial, $\Delta\phi_0$ es el potencial en la superficie. La barrera de potencial, $\Delta\phi(x)$, sólo depende de las posiciones iniciales de E_C y $E_{F,redox}$, y es independiente de la concentración de impurezas del material finalmente $\Delta\phi_S$ es la barrera superficial.

En este contexto, es necesario resaltar que el doblamiento de bandas es físicamente significativo para semiconductores másicos porque este fenómeno depende predominantemente del potencial eléctrico aplicado a la interfase [8]. De esta forma, la caída de potencial que caracteriza a este doblamiento en la región de carga espacial $\Delta\phi_0$ es expresado por la Ecuación 9 [9], donde k_B es la constante de Boltzmann, T es

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados

la temperatura absoluta, L_D es la longitud externa de Debye y w es la región de la carga espacial que a su vez es función del potencial de banda plana E_{fb} y aplicado E , respectivamente, así como de la concentración de sitios donadores de electrones N_D [9].

$$\Delta\phi_0 = \frac{k_B T}{2e} \left(\frac{w}{L_D} \right)^2 \quad (9)$$

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(E - E_{fb})}{eN_D}} \quad (10)$$

En el caso de semiconductores nanoparticulados no se observa doblamiento de bandas debido a los llamados fenómenos de confinamiento cuántico que a continuación se detallan (Figura 7).

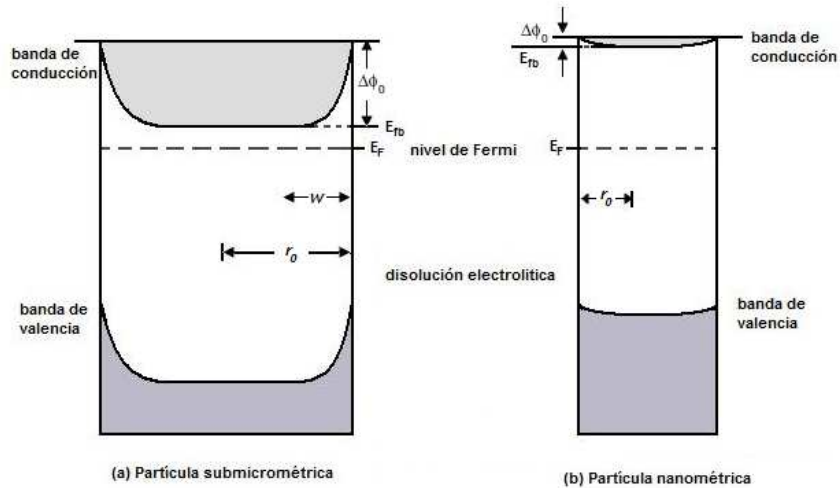


Figura 7. Formación de la región de carga espacial para partículas de tamaño (a) submicrométricas de tipo n y, (b) nanométricas, ambas en equilibrio con una disolución electrolítica que contiene un par redox con el nivel de Fermi E_F . En la partícula nanométrica el doblamiento de bandas es despreciable.

1.5 Semiconductores nanoparticulados

Los semiconductores másicos y nanoparticulados están hechos del mismo material, sin embargo la característica principal de estos últimos es el tamaño de las partículas que lo conforman, ya que se encuentran en el orden de nanómetros, mientras que los másicos están conformados por partículas submicrométricas.

Desde el punto de vista de la teoría clásica de semiconductores másicos, se entiende que las propiedades electrónicas de un semiconductor son independientes del tamaño del cristal. No obstante, estudios recientes han demostrado que cuando el tamaño de partícula de los semiconductores es menor a 20nm, sus propiedades fisicoquímicas son sustancialmente diferentes a las propiedades de un semiconductor másico [10]. Por ejemplo, su estabilidad termodinámica a pesar de que se emplean áreas superficiales extremadamente grandes (factores de rugosidad próximos a 1000).

Cuando el material semiconductor es de tamaño nanométrico, la teoría de bandas de los semiconductores cristalinos debe adaptarse a una hipótesis en la que el cristal del material nanoparticulado es finito, ya que el número de átomos en los materiales nanocristalinos llega a ser inferior a los de materiales másicos en varios miles. Como consecuencia a este fenómeno, la extensión del solapamiento de los orbitales atómicos disminuye, por lo tanto las bandas de energía se adelgazan [10].

Las diferencias en las propiedades electrónicas que existen entre los semiconductores másicos y los nanoparticulados pueden ser descritas por la distribución del potencial en la interfase del lado del semiconductor. Este tratamiento matemático ha sido estudiado por Albery y Bartlett [11], basándose en la linearización de la ecuación de Poisson-Boltzmann.

Entonces, a diferencia de potencial entre el centro de una partícula ($r=0$) y una distancia r está dada por la Ecuación 11 donde $\Delta\Phi_0$ es la caída de potencial en la región de la carga espacial w , k es la constante de Boltzmann, r_0 es el radio de la

partícula, r es la distancia medida partiendo desde el centro de la partícula, T es la temperatura absoluta, e es la carga del electrón y L_D es la longitud de Debye que depende de la concentración de dopantes N_D así como de la constante dieléctrica del semiconductor ε , siendo ε_0 la permitividad en el vacío [4].

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r-(r_0-w)}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0-w)}{r} \right) \quad (11)$$

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2e^2 N_D} \right)^{0.5} \quad (12)$$

Por lo tanto, al alimentar la ecuación 12 en la 11, podemos definir un valor de la caída de potencial en la región de carga espacial como sigue:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r_0}{L_D} \right)^2 \quad (13)$$

1.6 Heteroestructuras semiconductoras

Una heteroestructura es la unión de dos semiconductores distintos [12]. Cuando esta unión tiene lugar, el alineamiento de los niveles de Fermi de ambos materiales (equilibrio eléctrico) se manifiesta en un desalineamiento de las bandas de conducción y de valencia de los semiconductores (Figura 8).

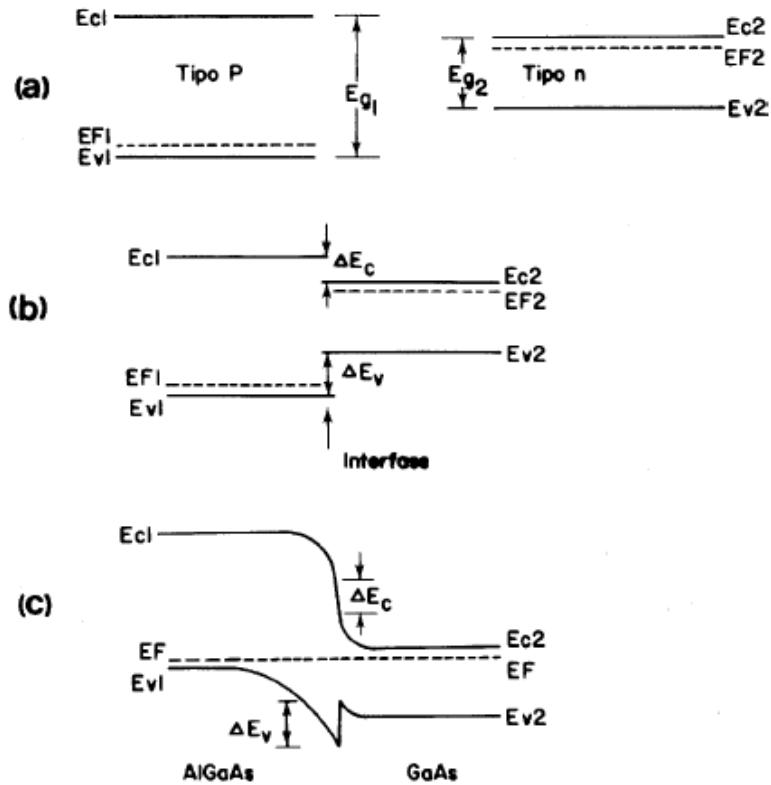


Figura 8. Generación de una heteroestructura semiconductor. (a) Los semiconductores aislados tienen bordes prohibidos de absorción diferentes ($E_{g1,2}$) y dopaje distinto; (b) al ponerlos en contacto las bandas interaccionan promoviendo un desacople de bandas característico (ΔE_c y ΔE_v); (c) para garantizar la neutralidad eléctrica del material un fenómeno transferencia de huecos y/o electrones conduce a que el nivel de Fermi sea el mismo entre ambos materiales.

Particularmente, el Cu_2O es un semiconductor que, una vez soportado en TiO_2 , crea un nanocomposito que ha demostrado tener diversas aplicaciones, entre las que destacan: oxidación fotocatalítica [13], fotoelectrocatalisis [14], celdas fotovoltaicas [15,16] y como electrodos en baterías [17].

CAPITULO 1

Fundamentos teóricos de electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados

No obstante, desde el punto de vista sintético, las películas nanoestructuradas de unión tipo $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ presentan una problemática compleja debido a que los equilibrios electro- y químicos del cobre presentan una dependencia muy fuerte con los niveles de acidez. En el siguiente capítulo se explicará con detalle esta problemática.

**Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O
y de los materiales dendríticos como complejantes de iones $\text{Cu}(\text{II})$**

CAPITULO 2

*Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O
y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)*

1. Generalidades sobre el Cu_2O

El Cu_2O es un óxido de color rojizo. En la naturaleza se encuentra típicamente como el mineral cuprita, que posee una red cristalina cúbica centrada en las caras (Figura 9).

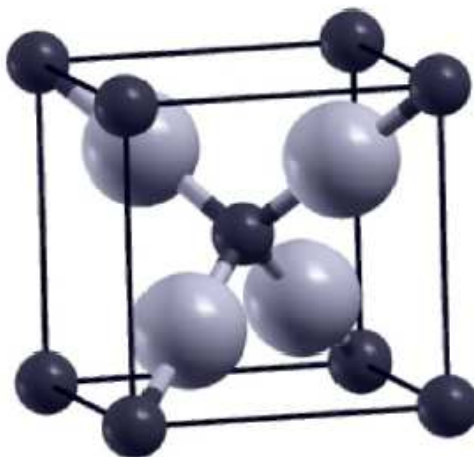


Figura 9. Estructura cristalina del Cu_2O .

El Cu_2O es un semiconductor no estequiométrico típicamente de tipo p con un bandgap de 2.0 eV. Sin embargo, numerosas publicaciones demuestran que puede poseer también un comportamiento de tipo n [18,19].

Debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad y propiedades de absorción de luz solar, este óxido es considerado como material semiconductor para aplicaciones tales como

- ▶ Dispositivos fotovoltaicos [15, 16]
- ▶ Material fotocatalítico [13] y fotoelectrocatalítico [14]
- ▶ Electrodo de baterías [17]

La ventaja de ser empleado en procesos fotoquímicos y/o fotoelectroquímicos, se debe a que posee un alto coeficiente de absorción en la región visible ($\approx 1000\text{cm}^{-1}$ a 600 nm).

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O
y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

No obstante, se ha observado repetidamente que el Cu_2O tiende a fotoreducirse a Cu metálico, volviendo ineficientes los fotoprocesos en los que se le involucra [20].

1.1 Procesos de descomposición fotoasistida en semiconductores

La fotoactivación de un semiconductor genera la producción de pares electrón-hueco. Bajo esta situación, la factibilidad termodinámica de que un proceso de descomposición fotoasistida tenga lugar en el semiconductor, depende de la posición relativa de los niveles de Fermi del material y de los pares redox contenidos en disolución [1].

En este contexto, los casos posibles de fotodescomposición que puede presentar un semiconductor son esquematizados en la Figura 10. En este escenario, la fotocorrosión espontánea de dichos materiales tendría lugar solo cuando la descomposición anódica o catódica sean simultáneamente favorables (Figura 10b). En caso contrario, el semiconductor puede ser estable termodinámicamente (Figura 11a), o bien sufrir sólo reacciones de foto-oxidación (Figura 10c) o de foto-reducción (Figura 10d).

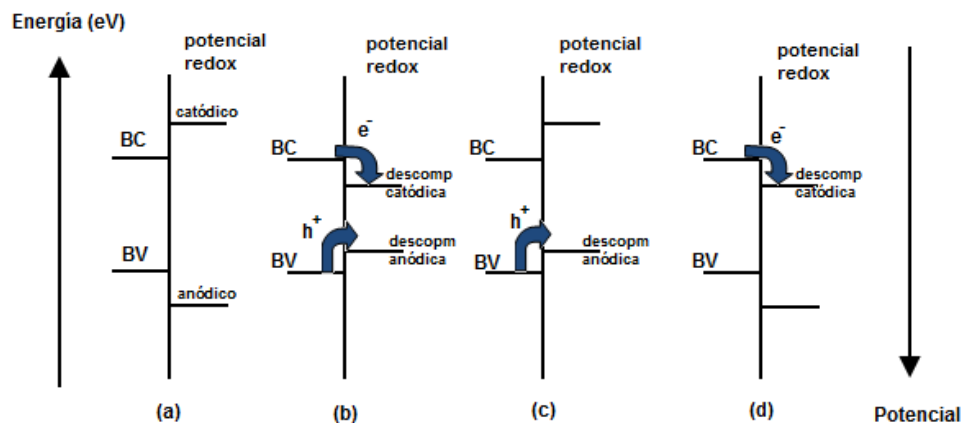


Figura 10. Procesos de descomposición fotoasistida en un semiconductor: (a) material termodinámicamente estable, (b) material inestable anódica y catódicamente (fotocorrosión), (c) material inestable anódicamente y (d) material inestable catódicamente.

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

Desde un punto de vista cinético, los materiales semiconductores estables frente a la fotocorrosión son aquellos en los que los sitios catódicos y anódicos del sólido son rápidamente regenerados por especies aceptoras o donadoras de electrones en estrecha interacción con éstos.

2. Técnicas de depósito de Cu_2O

El Cu_2O ha sido preparado en forma de láminas delgadas a través de un gran número de técnicas, las más usuales se describen a continuación.

2.1 Spray pirólisis

Esta técnica consiste en hacer incidir, sobre un sustrato previamente calentado a una temperatura adecuada, un spray conformado por un gas portador (inerte al sistema) y la disolución que contiene la sustancia a depositar. Esta última proporciona la película deseada al descomponerse sobre la superficie del sustrato. Para lograr este proceso, se deben emplear sustancias que se descompongan a temperaturas relativamente bajas y que no dejen otro residuo sólido más que el que debe formar la película. Para obtener películas de óxidos, son muy empleados los acetatos de diferentes cationes (entre ellos los de Cu^{2+}). Es un método económico y rápido, pero tiene el inconveniente de que requiere el control preciso de muchas variables tales como concentración, flujo, altura del spray, temperatura del sustrato, entre otras [21].

2.2 Depósito químico en fase vapor

La técnica de depósito en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*) involucra un proceso químico específico para depositar capas delgadas de diversos materiales como el Cu_2O [22]. Esta técnica consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío para dar lugar a la formación de un material de capa delgada. Se producen frecuentemente subproductos volátiles, que

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

son evacuados por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción (Figura 11).

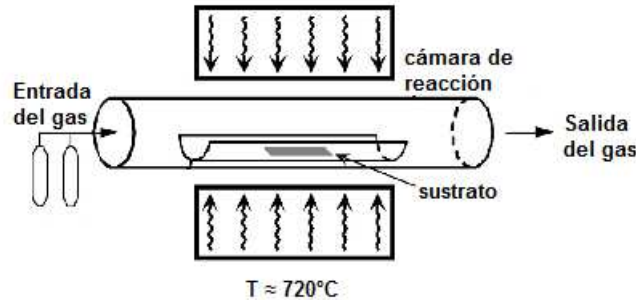


Figura 11. Esquema del sistema para el depósito químico en fase vapor (CVD)

2.3 Pulverización catódica o sputtering

Esta técnica se basa en el bombardeo de un cátodo con iones positivos obtenidos por ionización de un gas en una atmósfera de plasma y un campo eléctrico intenso [23]. Los átomos del gas cargado positivamente inciden sobre el blanco (donde se encuentra el material a depositar), provocando que los átomos que constituyen su material sean arrancados y dirigidos hacia el sustrato donde se depositan (Figura 12).

El campo eléctrico implicado en el proceso desvía los electrones confinándolos en la proximidad de la superficie del blanco dando lugar a dos efectos importantes: disminución del calentamiento del sustrato debido a los electrones y aumento considerable de la ionización del gas en la superficie del cátodo, eventos que redundan en un incremento de la velocidad de pulverización. De esta forma, cuando el proceso transcurre en presencia de un gas inerte (pulverización no reactiva), los depósitos que se obtienen son del mismo material que compone el blanco.

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

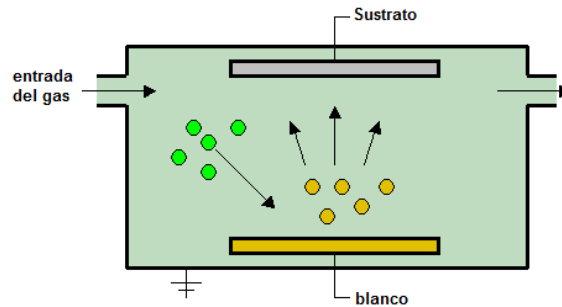


Figura 12. Esquema del sistema para el depósito mediante la técnica de sputtering.

2.4 Electrodeposición o depósito electroquímico

A diferencia de los métodos antes citados, la técnica de electrodeposición presenta como ventaja más importante el que se lleva a cabo en disoluciones generalmente acuosas, las cuales permiten trabajar a presión y temperaturas ambientales. Bajo estas circunstancias, el depósito tiene lugar por oxidación o reducción de los iones presentes en el baño electrolítico en contacto con la superficie del electrodo. El electrodeposición permite de esta forma la obtención de capas de espesor controladas como función de la densidad de corriente o del potencial aplicado al sistema electroquímico según lo fije el usuario.

2.4.1 Fundamentos básicos de la técnica de electrodeposición

El electrodeposición se produce aplicando una densidad de corriente o potencial eléctrico adecuados entre un electrodo de trabajo y otro auxiliar ambos sumergidos en una disolución electrolítica. Esta modalidad de perturbación provoca que sobre uno de los electrodos ocurra la reacción de reducción del catión metálico de interés a su estado reducido en forma de una película.

El depósito electroquímico es una técnica que recientemente ha retomado fuerza en virtud de que ha sido utilizada para la obtención de películas de materiales

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

nanométricos con propiedades muy diversas, entre las que destacan las semiconductoras y las magnéticas. Dentro de las ventajas que ofrece este método se encuentran el empleo de bajas temperaturas limitada solo por el punto de ebullición del electrolito, control de la cinética del proceso a través de la corriente que circula en la celda, así como un control termodinámico por imposición del potencial aplicado [24].

2.4.2 Antecedentes del electrodepósito de Cu_2O

El Cu_2O ha sido electrodepositado sobre sustratos tales como Cu, Ni, Ti, acero inoxidable y electrodos óptimamente transparentes (OTE, por sus siglas en inglés *Optically Transparent Electrodes*) empleando comúnmente el modo potencioestático.

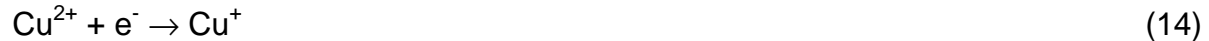
Los numerosos trabajos de investigación publicados a la fecha muestran un estudio exhaustivo de la influencia de los distintos parámetros de electrodepósito (como pH del baño electrolítico y concentración del catión metálico precursor) sobre el comportamiento fotoelectroquímico (tipo *p* ó *n*) del Cu_2O (18,25-33).

2.4.3 Comportamiento tipo *p* y *n* del Cu_2O y su relación con vacancias de cobre y de oxígeno.

La síntesis de Cu_2O con características eléctricas apropiadas es importante por su utilidad en diversos dispositivos [33,34]. En este sentido, ha sido reportado que la obtención de Cu_2O tipo *p* (*p*- Cu_2O) se favorece mediante concentraciones altas de Cu^{2+} en un medio alcalino [18,26-29]. De acuerdo con el mecanismo aceptado en la literatura, en el primer paso de reacción (Reacción 14) se efectúa la reducción de los iones Cu^{2+} a Cu^+ en la superficie del electrodo, mientras que en el segundo paso (Reacción 15) el Cu_2O es formado concertadamente vía la reacción química del ion Cu^+ con iones OH^- . Bajo estas circunstancias, la conductividad tipo *p* del Cu_2O está asociada a vacancias de cobre (V_{Cu}) en su red cristalina (Figura 14A) que establecen un solo nivel aceptor localizado por debajo de su banda de conducción [29].

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O
y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)



Por otro lado, la obtención de Cu_2O tipo n ($\text{n-Cu}_2\text{O}$) se ha visto favorecida si se emplean concentraciones bajas de Cu^{2+} y medio ácido acuoso según la Reacción 16 [29-33]. No obstante, esta vía de síntesis ha sido poco valorada en función de que el proceso de transferencia de carga consecutivo (Reacción 17) conduce a la formación de Cu metálico como producto secundario de la reacción principal.



La conductividad del Cu_2O tipo n en contraste con la del Cu_2O tipo p, está determinada por vacancias de oxígeno (V_O) presentes dentro de su red cristalina (Figura 13B), dando lugar en esta ocasión a dos niveles donadores que se localizan, uno por debajo de la banda de conducción y otro por encima de la banda de valencia [35].

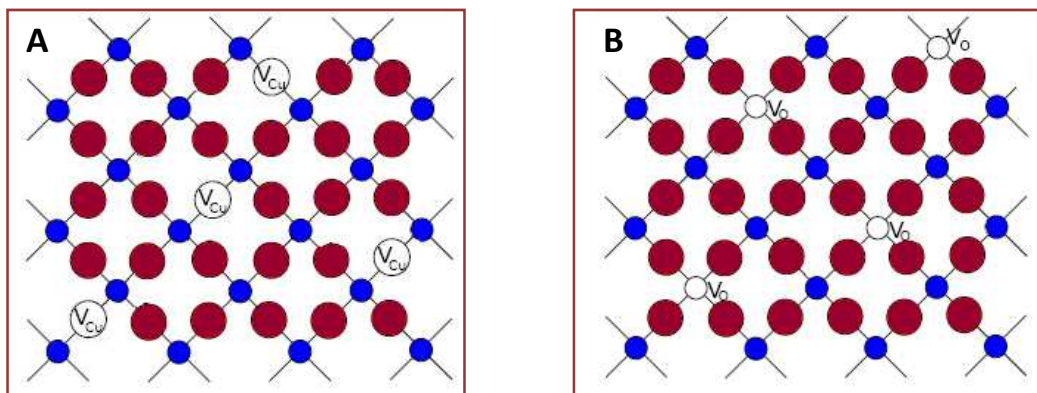


Figura 13. Esquema de la red cristalina de Cu_2O tipo p (A) y tipo n (B) mostrando la disposición de vacancias de cobre (V_{Cu}) y de oxígeno (V_O), respectivamente, con respecto a los átomos de Cu (puntos rojos) y los de oxígeno (puntos azules).

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

La existencia de los niveles aceptores y donadores arriba mencionados ya ha sido demostrada. En este contexto, Bloem y colaboradores demostraron que las vacancias de oxígeno introducen dos niveles en el bandgap del Cu_2O sin poder identificar su naturaleza [36]. Más tarde, Solache-Carranco y col. [35] realizaron un estudio de fotoluminiscencia (FL) de películas de Cu_2O con la finalidad de elucidar la naturaleza de dichas vacancias de oxígeno. Los espectros de fotoluminiscencia de la Figura 14 indicaron que la presencia de una banda de emisión en 720nm se asociaba a la presencia de vacancias de oxígeno doblemente ionizadas ($\text{V}_{\text{O}^{2+}}$), mientras que una segunda banda de emisión localizada en 810nm está relacionada con la presencia de vacancias de oxígeno monoionizadas (V_{O^+}). Adicionalmente, una tercera banda de emisión se destaca hacia 920nm, indicando la presencia de vacancias de cobre (V_{Cu}).

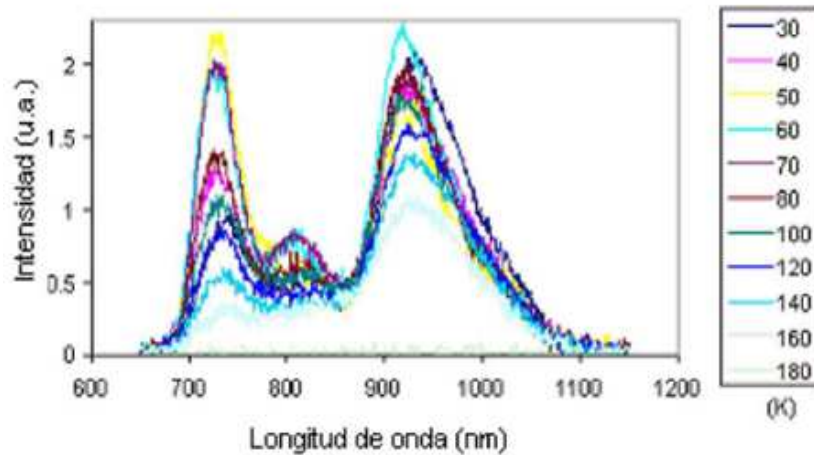


Figura 14. Espectros de Fotoluminiscencia obtenidos entre 30 y 180 K para una muestra de Cu_2O , previamente publicados en la referencia [19].

En concordancia con los resultados previamente discutidos, se ha reportado que las vacancias de cobre (V_{Cu}) en Cu_2O tipo p se localizan energéticamente (Figura 15) en $\sim 0.4\text{eV}$ por encima de la banda de valencia [29], mientras que para Cu_2O tipo n, las

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de de Cu₂O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

posiciones de las vacancias mono- (V_O^+) y doblemente (V_O^{2+}) ionizadas fueron determinadas en ~ 1.3 y 1.1 eV por debajo de la banda de conducción, respectivamente.

3. Energética de las superficies de TiO₂/p-Cu₂O y TiO₂/n-Cu₂O

El acoplamiento de las heterouniones TiO₂/p-Cu₂O (Figura 15A) ó TiO₂/n-Cu₂O (Figura 15B) con el par redox $I_3^-|I^-$ resulta ser muy atractivo porque representa una forma alternativa en la construcción de dispositivos enfocados a la transducción de energía química en electricidad en ausencia de fotoactivación [18,20,37] como por ejemplo, una pila primaria [17].

En función de la discusión realizada en la sección 2.4.3 y del diagrama energético de la Figura 15 construido con información de la literatura, resulta razonable inferir que los ánodos de Cu₂O tipo p (Figura 15A, conteniendo un gran número de vacancias de cobre), serían más aptos que los de Cu₂O tipo n (Figura 15B, conteniendo una gran cantidad de vacantes de oxígeno V_O^+ y V_O^{2+}) para su aplicación en la construcción de pilas primarias. Esto se debe a que en ausencia de fotoactivación, la teoría de semiconductores predice que mientras los semiconductores extrínsecos de tipo p tienen un marcado comportamiento anódico, los semiconductores extrínsecos de tipo n exhiben un predominante comportamiento catódico. En consecuencia, películas de p-Cu₂O deberían satisfacer la diferencia $\Delta\phi^\circ(I_3^-|I^-) - \Delta\phi^\circ_{ox} > 0$ en mejor medida que las de n-Cu₂O. No obstante, para que la brecha energética entre ambos pares redox sea cada vez más positiva, es necesario optimizar la cantidad de Cu⁰ producido por la Reacción 17 durante la electroformación de Cu₂O en medio ácido (Reacción 16).

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de de Cu₂O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

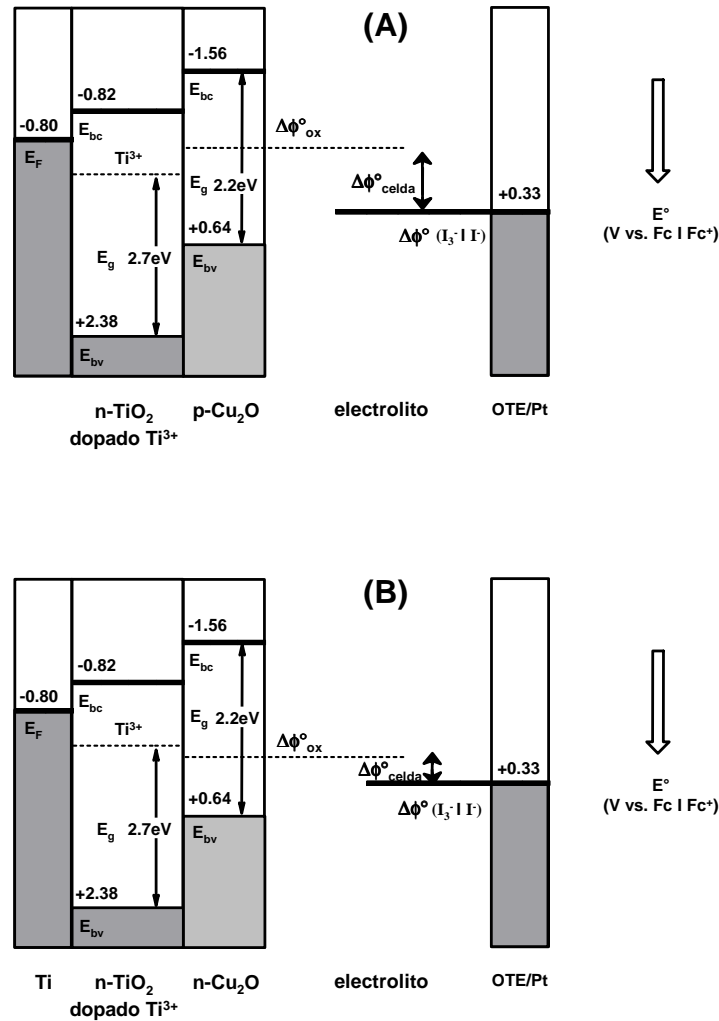


Figura 15. Diagramas energéticos predictivos para pilas primarias ensambladas con ánodos de (A) TiO₂/p-Cu₂O en y (B) TiO₂/n-Cu₂O acoplados con el par redox I₃⁻|I⁻ como semireacción de reducción [18,20,37,38]. Los símbolos E_{bv}, E_{bc} y E_F indican energías de banda de valencia, de banda de conducción y de nivel de Fermi, respectivamente.

Con la intención de minimizar la reacción de electroformación de Cu, la estrategia planteada en este trabajo consistió en amortiguar tanto el pH del seno de la disolución como el interfacial. Mientras que el pH de la disolución se amortigua con un buffer tradicional, en el caso del pH interfacial este se podría amortiguar funcionalizando

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

químicamente la superficie del sustrato de electrodo con materiales orgánicos ricos en grupos que posean propiedades ácido-base.

4. Materiales dendríticos

Los dendrímeros son macromoléculas poliméricas sintéticas tridimensionales que pueden visualizarse como micelas unimoleculares en las que se distinguen tres partes estructurales principales (Figura 16): (a) el núcleo, que actúa como centro inicial de crecimiento generacional y confiere propiedades de tamaño, forma, multiplicidad y funcionalidad específica; (b) el interior, que cuenta con propiedades endorreceptoras y confiere propiedades de flexibilidad y topología; y (c) el exterior o periferia, que promueve propiedades exorreceptoras y de reactividad química frente al medio con el que tenga contacto [39].

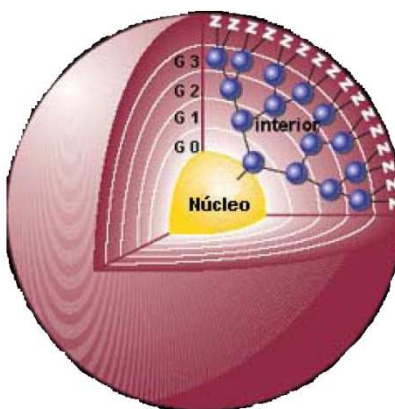


Figura 16. Componentes estructurales de los dendrímeros, siendo z el grupo funcional de la superficie del dendrímero con propiedades exorreceptoras.

El crecimiento sintético del dendrímero (Figura 17) se produce generación tras generación a partir del núcleo central vía ramificación en una serie de etapas repetitivas de adición y activación que multiplica rápidamente el número de grupos funcionales periféricos [40].

CAPITULO 2

*Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O
y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)*

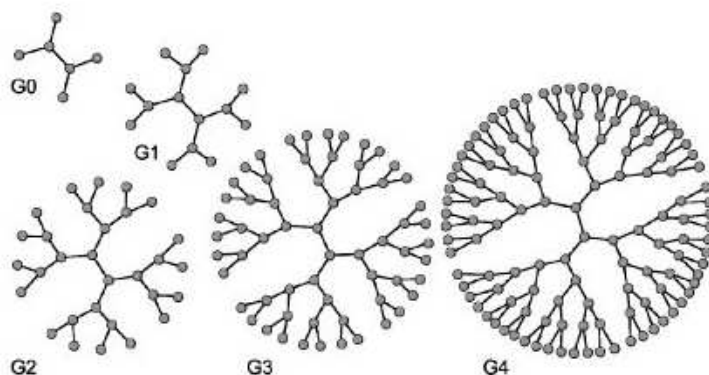


Figura 17. Esquema del crecimiento generacional de las ramificaciones de un dendrímero donde G0, G1, G2, G3 y G4 indican la generación de la estructura polimérica.

4.1 Dendrimeros de tipo poliamidoamina

Los dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) constituyen nanosistemas poliméricos con propiedades singulares caracterizados por una mínima dispersión de tamaño y estructura superficial bien definida (Figura 18), la principal característica es la naturaleza química de los monómeros y después el núcleo, esta combinación define la estructura, tamaño, dispersión y propiedades endo- y exo-receptoras. Los grupos funcionales en la superficie de esta clase de dendrímeros pueden ser grupos amino (NH_2) o carboxilo (COOH) [40].

Cuando se trata de los grupos NH_2 se denominan dendrímeros de generaciones enteras ($\text{G}_0, \text{G}_1, \text{G}_2, \dots, \text{G}_n$) y cuando los grupos terminales son carboxilos se denominan dendrímeros de generaciones fraccionarias ($\text{G}_{0.5}, \text{G}_{1.5}, \text{G}_{2.5}, \dots, \text{G}_{n.5}$).

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

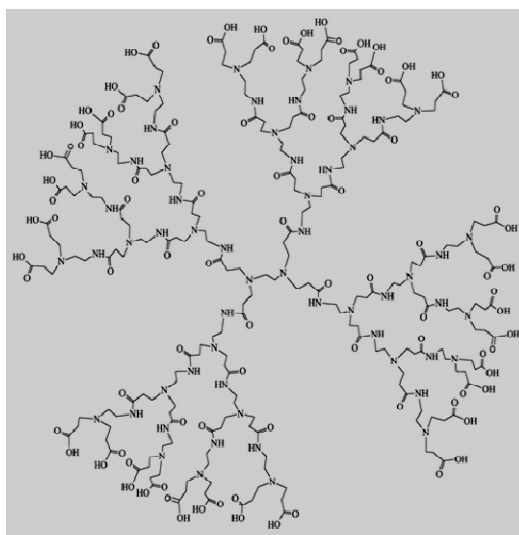


Figura 18. Estructura química de un dendrímero PAMAM generación 2.5.

De esta forma, el número de grupos periféricos y el peso molecular de estas moléculas se incrementan progresivamente con cada generación, constituyendo factores que determinan la topología de estos materiales (Figura 19).

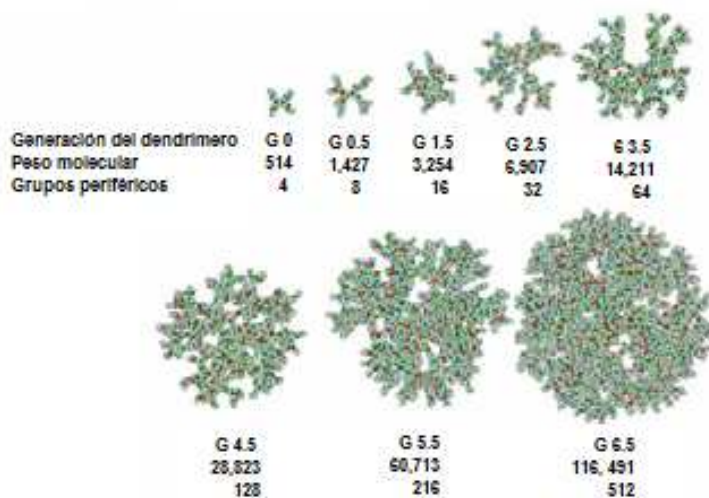


Figura 19. Topología de los dendrímeros PAMAM de generaciones 0, 0.5, 1.5, 2.5, 3.5, 4.5, 5.5 y 6.5.

4.2 Propiedades ácido-base y complejantes de los dendrímeros PAMAM frente a los iones Cu(II)

Las aplicaciones de los dendrímeros son numerosas, alcanzando no sólo el campo de la química y ciencia de materiales, sino también de la biología y de la medicina. Los dendrímeros pueden formar películas sobre la superficie de electrodos con un espesor bien definido. Las películas formadas de esta manera son estables y pueden ser utilizadas en procesos electrocatalíticos o en reacciones de transferencia electrónica [41]. Por ejemplo, en nuestro grupo de investigación se ha demostrado que los dendrímeros PAMAM con terminaciones carboxiladas o aminadas confieren un carácter amortiguador a las superficies que los contienen de manera que pueden ser empleados para amortiguar el pH interfacial [42].

Diversas investigaciones han demostrado que los dendrímeros PAMAM pueden formar complejos muy estables con el Cu²⁺ en medio acuoso [43-45]. En este sentido M.S. Diallo y col. [45] reportaron que los dendrímeros PAMAM G8 (terminación aminada) pueden complejar hasta 153±20 iones Cu(II) por molécula dendrítica, mientras que un dendrímero PAMAM G4 compleja 13±1 iones Cu(II) por molécula.

Por otro lado, en el caso de dendrímeros PAMAM con terminación carboxilada, se ha reportado que la naturaleza de dichos complejos depende de la región del dendrímero que interactúe con los iones de Cu(II) (Figura 20). Por ejemplo, M.F. Ottaviani y col. reportaron estudios de resonancia paramagnética de electrón (RPE) enfocados a la caracterización de los tipos de complejos formados entre iones de Cu²⁺ y dendrímeros PAMAM carboxilados. Con base en la Figura 21, los resultados de estos investigadores indicaron que la estructura de los complejos formados dependió fundamentalmente de las condiciones de pH del medio y de la generación dendrítica [43]. En consecuencia, para el caso del medio electrolítico empleado en nuestro trabajo (buffer de acetatos pH4.5) y dendrímero PAMAM generación 3.5, la Tabla insertada en la Figura 21 predice la formación de complejos del tipo (c).

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

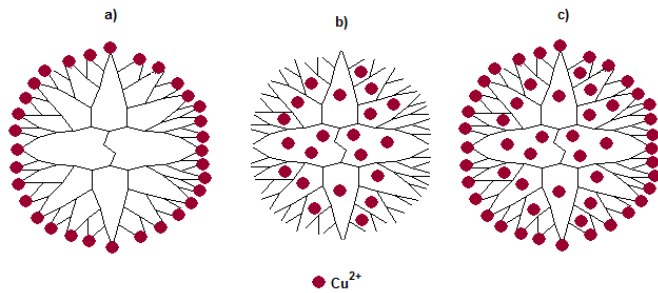


Figura 20. Representación esquemática de los tipos de complejos formados entre los dendrímeros PAMAM y el Cu^{2+} : (a) externos, (b) internos y (c) externos/internos.

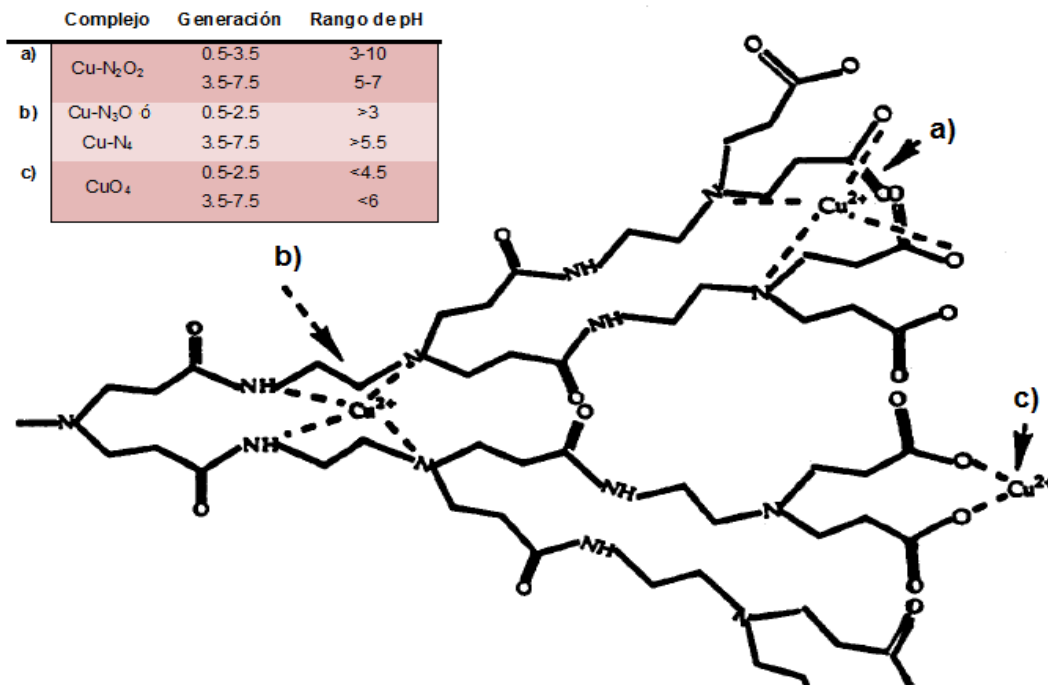


Figura 21. Complejos del dendrímero PAMAM G n.5 con el Cu^{2+} a valores de pH a) intermedios, b) alcalinos y c) ácidos.

CAPITULO 2

Técnicas y problemática relacionadas con el depósito de películas de Cu_2O y materiales dendríticos como complejantes de iones Cu(II)

Con base en lo anterior, se puede inferir que la funcionalización de películas de TiO_2 con dendrímeros PAMAM que contengan una periferia carboxilada, pudieran ser empleados como amortiguadores interfaciales del pH, siempre y cuando la selección del pK_a de los grupos con propiedades ácido-base de la periferia sea la más adecuada. De esta forma, la electroformación bien controlada de Cu^0 (Reacción 17) durante el electrodepósito de películas de Cu_2O (Reacción 16) podría ser realmente alcanzada. Complementariamente, las propiedades coordinantes de los dendrímeros pudieran conducir a la preconcentración interfacial de iones Cu^{2+} incrementando el rendimiento farádico de la reacción de electrodepósito del Cu_2O (Reacción 16).

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

1. Electroodos nanoestructurados de TiO_2

Entre los métodos de síntesis que existen para preparar películas de TiO_2 , el depósito electroforético (EPD) presenta grandes ventajas ya que permite controlar no sólo parámetros estructurales como grosor, porosidad y área superficial, sino también la composición de la película. En este contexto, dos o más tipos de materiales semiconductores pueden depositarse sucesivamente sobre el mismo sustrato [46].

1.1 Fundamentos del método de depósito electroforético

El depósito electroforético es una metodología ampliamente utilizada para confinar suspensiones coloidales de corte metálico y cerámico en forma de películas delgadas sobre un sustrato. El requisito fundamental para que ocurra el depósito electroforético es que las partículas en suspensión posean carga eléctrica.

En este contexto, una partícula en suspensión que esté cargada superficialmente, se encuentra rodeada por iones de carga opuesta (contraiones) y en una concentración mayor que en el seno de la disolución. Esta atmósfera iónica que envuelve a la partícula cargada se conoce como doble capa eléctrica y es caracterizada por un potencial interfacial conocido como potencial zeta o electrocinético. De esta forma, cuando se aplica un campo eléctrico, los contraiones y las partículas tendrían que moverse en direcciones opuestas, sin embargo, como los contraiones se encuentran unidos electrostáticamente a las partículas, una fracción de los mismos se desplazará con ella a una velocidad definida como movilidad electroforética [47].

Los componentes de una celda electroforética (Figura 22) típicamente son: (a) suspensión coloidal en un disolvente adecuado, (b) superficie conductora donde se llevará a cabo el depósito electroforético, (c) contraelectrodo y (d) fuente poder que permita imponer a la celda un potencial o una corriente constante [48].

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

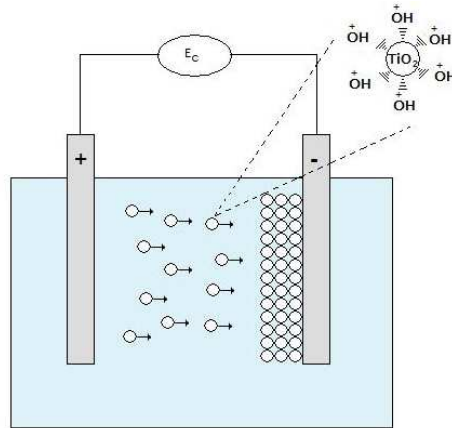


Figura 22. Esquema de una celda para llevar a cabo el crecimiento de películas mediante depósito electroforético en un régimen potencioestático.

De acuerdo con la Relación 18, el crecimiento electroforético de películas en modo potencioestático está basado en el cambio instantáneo de la masa de la película dm/dt (kg/s) como función de la intensidad del campo eléctrico κ (V/m), donde μ ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) es la movilidad electroforética de las partículas coloidales, C (kg/m^3) es la carga de las partículas en suspensión y A (m^2) es el área del electrodo a recubrir). Asimismo, φ es el factor que toma en cuenta que no todas las partículas alcanzan la superficie del electrodo y son incorporadas en la película.

$$\frac{dm}{dt} = \varphi \mu \kappa C A \quad (18)$$

Con base en las ventajas que ofrece el método de depósito electroforético, películas de TiO_2 fueron crecidas sobre sustratos de titanio metálico empleando esta técnica.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepositos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

1.2 Obtención de películas nanoestructuradas de TiO_2 sobre láminas de Ti

1.2.1 Metodología experimental

Nanopartículas de TiO_2 coloidal (21nm de diámetro) fueron utilizadas para obtener películas nanocristalinas sobre láminas de titanio, previamente devastadas con arena (sandblasting, norma ASTM D2651-01) con la finalidad de obtener una mayor rugosidad superficial. Posteriormente y antes de realizar el depósito electroforético, las láminas de titanio fueron limpiadas sumergiéndolas sucesivamente en HNO_3 10%, HCl 10% y finalmente en NaOH 1M etanólico durante 10 min [48].

Acto seguido, el depósito electroforético se llevó a cabo en una celda manufacturada en paredes de acrílico (Figura 23) que contenía una suspensión coloidal de 0.5g de TiO_2 por cada 10mL de alcohol isopropílico al 5% v/v en agua (previamente sonicada durante 15 min.). De esta forma, una tensión eléctrica de 4V fue aplicada entre dos placas, la de titanio (cátodo) y una de acero inoxidable (ánodo), ambas sumergidas en la suspensión coloidal. La separación efectiva entre placas fue de 2cm, por lo tanto el campo eléctrico aplicado fue de 2V/cm.

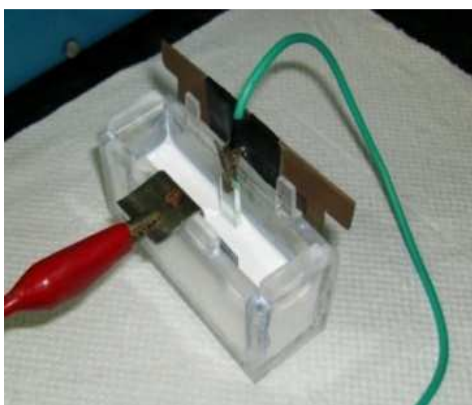


Figura 23. Celda electroforética empleada para la obtención de los electrodos nanoestructurados de TiO_2 .

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

Las películas obtenidas a diferentes tiempos de depósito electroforético fueron sinterizadas (Figura 24) a 450°C en aire durante 30 minutos [49] con la finalidad de otorgarle estabilidad mecánica y conectividad eléctrica interpartículas. Posteriormente fueron estudiados morfológicamente mediante imágenes obtenidas con un microscopio óptico (Olympus BH-2 acoplado a una cámara modelo YC-05 II controlada con el software Wire Video Viewer versión 1.3.30).

Las propiedades ópticas de las películas fueron evaluadas mediante espectroscopia UV-Vis (equipada con un módulo de reflectancia difusa) y espectroscopia de fotocorriente (PS) empleando una celda de cuarzo irradiada con una lámpara de Xe de 100 W modelo 6257, y un monocromador modelo 77250 (ambos Thermo Oriel).

Por otro lado la caracterización estructural de las películas fue llevada a cabo mediante Difracción de Rayos X (XRD) usando un difractómetro Bruker-AXS D8 Advance equipado con un tubo de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$).

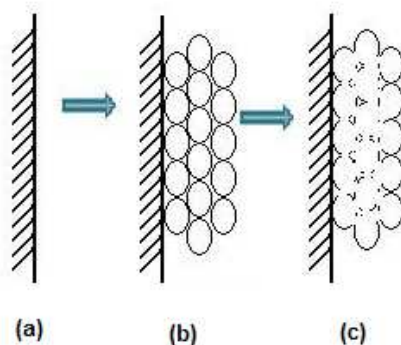


Figura 24. Esquematación de la secuencia de modificación del sustrato de titanio con TiO_2 nanoparticulado. (a) Superficie de Ti sin modificar, (b) película de TiO_2 electroforéticamente formada sobre el sustrato de Ti, y (c) película de TiO_2 sinterizada.

El área electroactiva A de cada película fue determinada de acuerdo con la Relación 19 donde Q_H (μC) y $Q_{H^*} = 219\mu\text{C}/\text{cm}^2$ corresponden a la carga de electroadsorción parcial

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

(Reacción 20) y de una monocapa de átomos de hidrógeno sobre el TiO_2 , respectivamente.

$$A = \frac{Q_H}{Q_{H^*}} \quad (19)$$

Q_H fue estimada a partir de voltamperometría cíclica (VC) en una disolución de H_2SO_4 0.1M en medio acuoso (Figura 25), contenida en una celda de tres electrodos donde un electrodo de Ag|AgCl sat KCl y un alambre de platino funcionaron como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente.

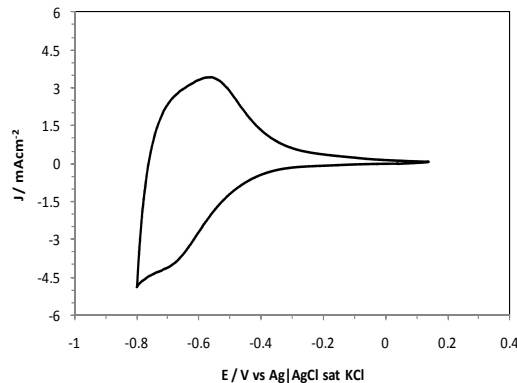


Figura 25. Voltamperograma cíclico correspondiente a la electroadsorción de H en H_2SO_4 0.1M hacia 0.65V, empleado para calcular el área electroactiva de películas obtenidas mediante EPD (para 100s de depósito en este caso).

Posteriormente el factor de rugosidad η , fue calculado a partir del área geométrica A_G y electroactiva A según la siguiente relación:

$$\eta = \frac{A}{A_G} \quad (21)$$

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

El análisis de los datos (Figura 26-I) indica que la carga de electroadsorción de H aumenta rápidamente a partir de tiempos de depósito electroforético superiores a 200s, sugiriendo que el área electroactiva también incrementa. En comparación, la Figura 26-II muestra que el factor de rugosidad alcanza valores máximos y constantes hacia los 300s de depósito electroforético en concordancia con la forma de la Figura 26-I.

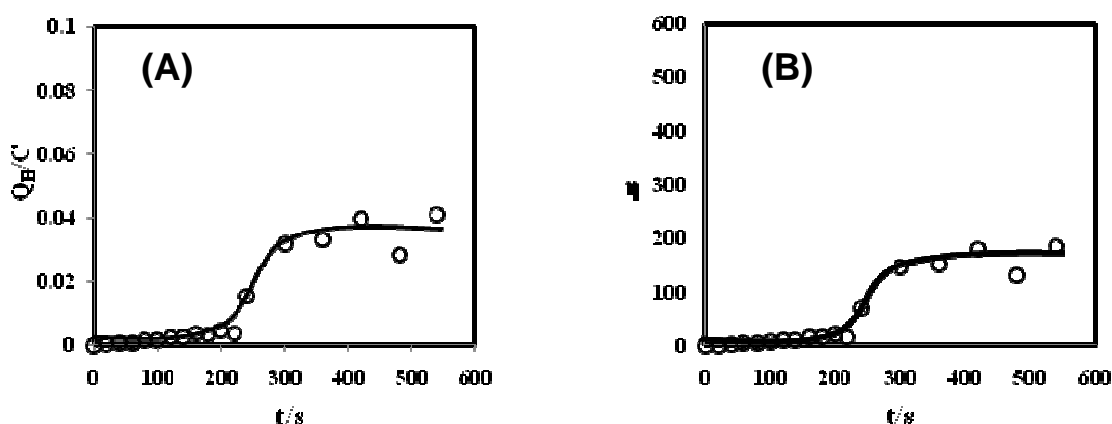


Figura 26. Carga de hidrógeno electroadsorbido (A) y factor de rugosidad estimado (B) estimados para películas nanoestructuradas de TiO_2 obtenidas como función del tiempo de depósito electroforético (t).

1.4 Resultados y discusión

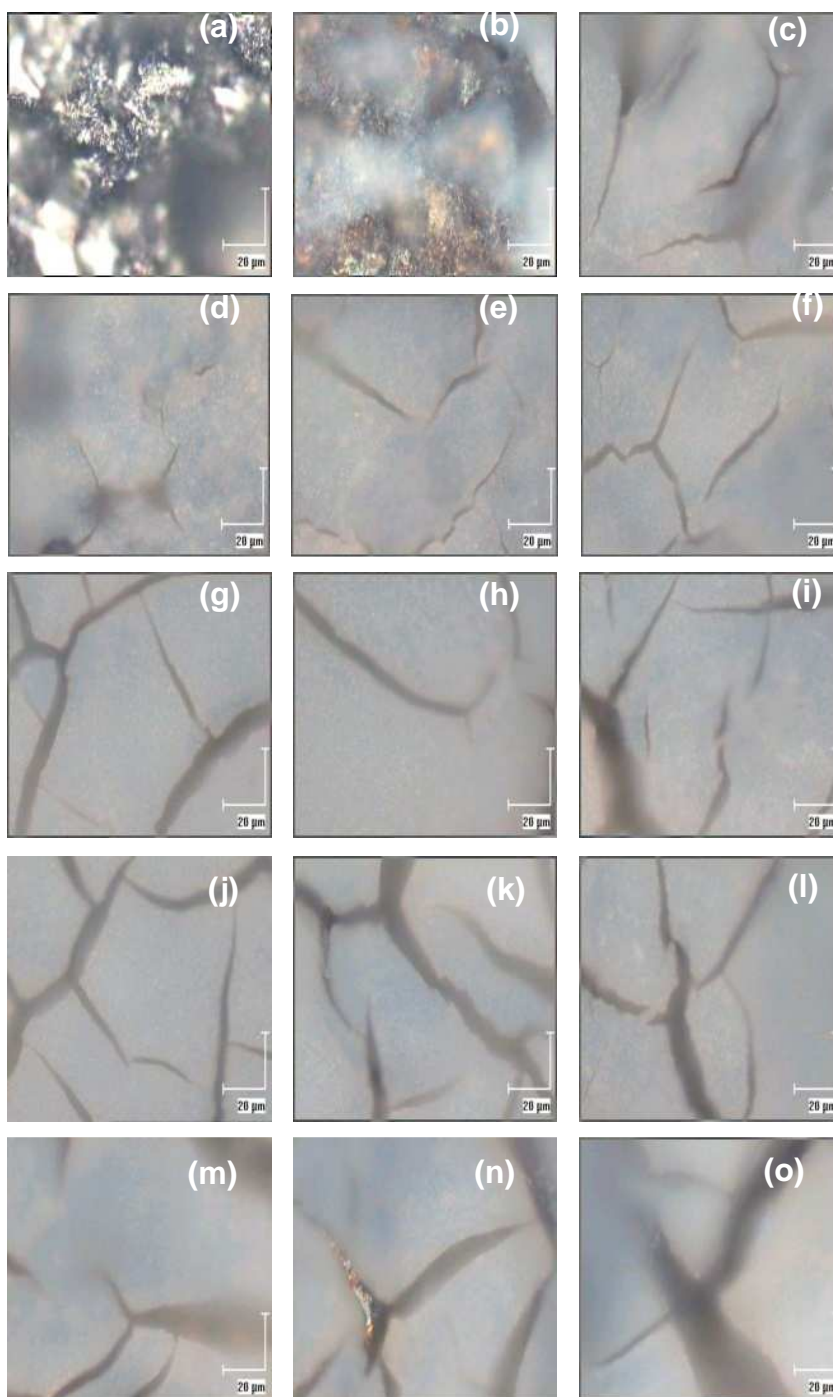
1.4.1 Microscopia óptica

La textura de las películas de TiO_2 obtenidas vía EPD fue evaluada mediante imágenes obtenidas con microscopia óptica (Figura 27) a los diferentes tiempos de depósito (desde 0-540s en intervalos de 20s). Una comparación de las imágenes obtenidas demuestra que mientras la morfología de las películas formadas no depende sustancialmente del tiempo de depósito, un tiempo mínimo de 40s es necesario para generar películas semiconductoras que recubran en su totalidad al sustrato original.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

Por otro lado, una inspección más detallada de las imágenes demuestra que hasta los 100s de depósito existe un mínimo efecto de agrietamiento.



CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepositos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

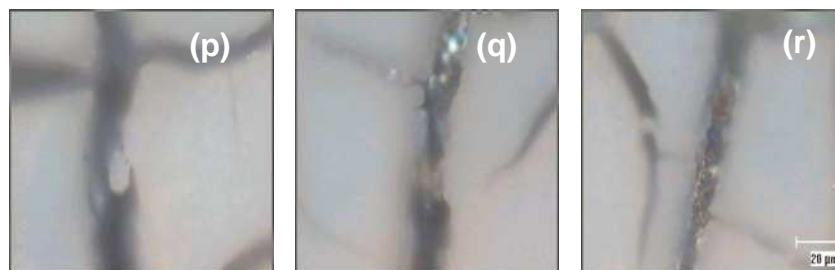


Figura 27. Imágenes obtenidas por el microscopio óptico para (a) lámina de titanio y películas de TiO_2 preparadas a tiempos de depósito de (b) 20, (c) 40, (d) 60, (e) 80, (f) 100, (g) 120, (h) 140, (i) 160, (j) 180, (k) 200, (l) 220, (m) 240, (n) 300, (o) 360, (p) 420, (q) 480 y (r) 540s.

Con la finalidad de conocer las propiedades ópticas de las películas de TiO_2 , se llevaron a cabo experimentos de espectroscopia UV-Vis en modo reflectancia difusa y de espectroscopia de fotocorriente para una muestra representativa de películas de este óxido semiconductor.

1.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Mediante el análisis de XRD fue posible identificar las fases cristalinas características del TiO_2 para cada grosor de película. De esta forma, los difractogramas compilados en la Figura 28 indican la presencia de dos fases cristalinas, anatasa (denotada como A) y rutilo (denotada como R), concordando con resultados previos ya reportados por nuestro grupo de investigación [49].

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepositos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

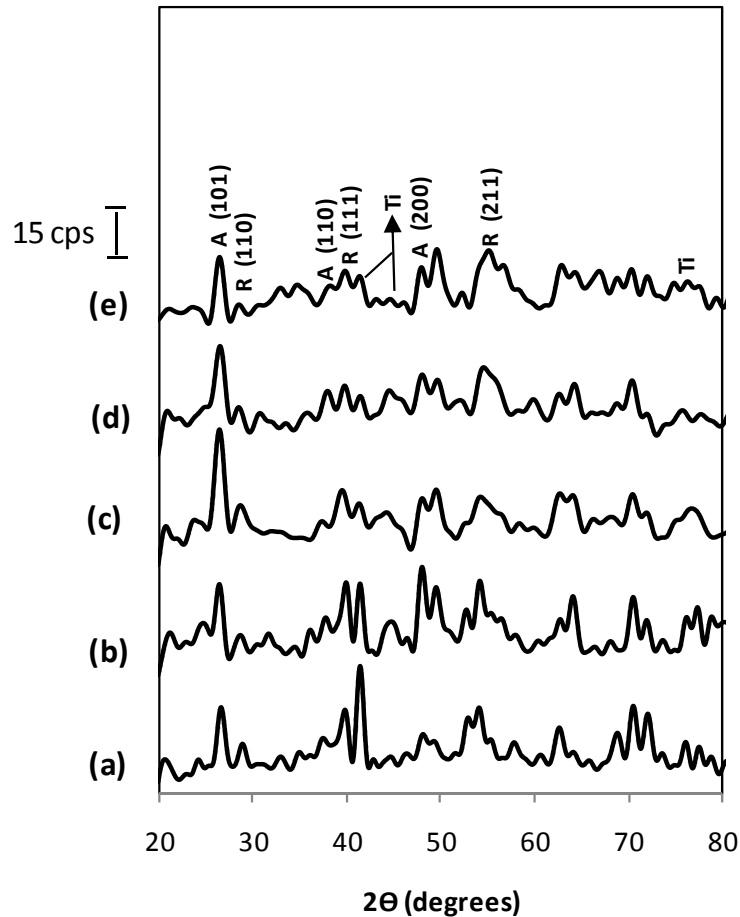


Figura 28. Difractogramas de rayos X para las películas de TiO_2 sobre sustratos de Ti a diferentes tiempos de depósito electroforético: (a) 100, (b) 240, (c) 330 y (d) 420s.

1.4.3 Reflectancia difusa y espectroscopia de fotocorriente

Espectros de absorción para las películas de TiO_2 crecidas a 100, 240, 330 y 420s son mostrados en la Figura 29y más tarde convertidos a curvas tipo Tauc (Figura 30) con la finalidad de estimar su bandgap óptico [48] en la zona donde las líneas discontinuas interceptan al eje de energía ($h\nu$) en apego a la relación 22.

$$(KM \times h\nu)^{0.5} \propto (h\nu - E_g) \quad (22)$$

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

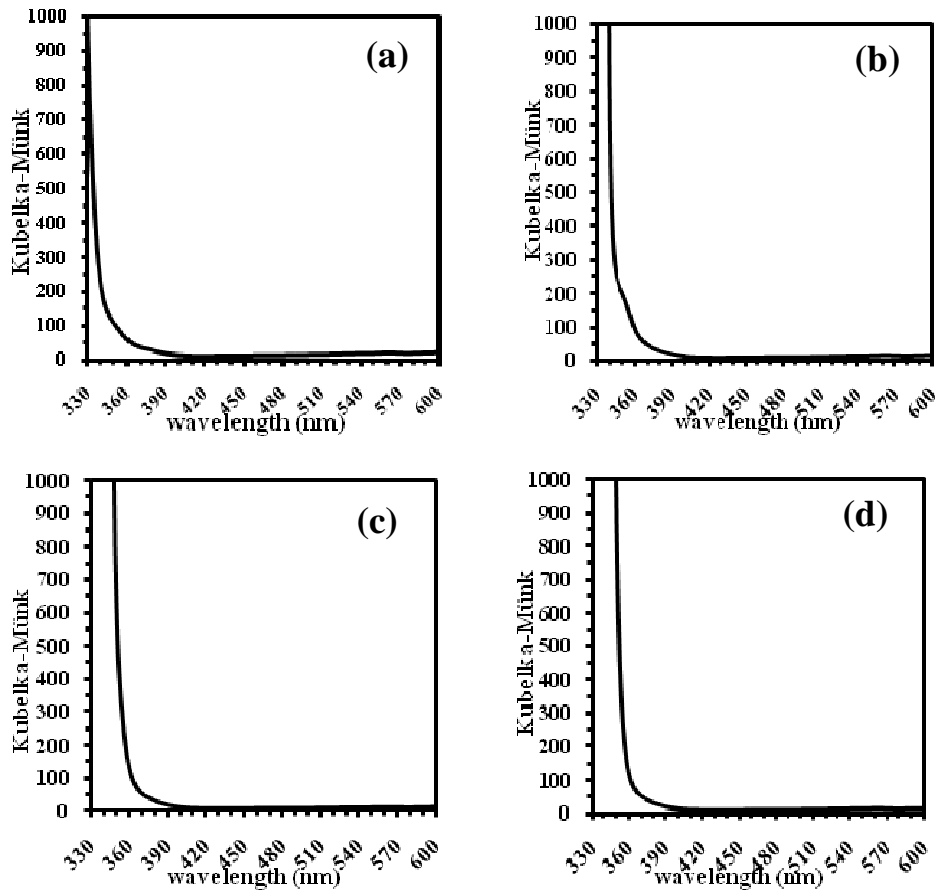


Figura 29. Espectros de absorción obtenidos para películas de TiO_2 crecidas a tiempos de depósito electroforético de (a) 100, (b) 240, (c) 330, y (d) 420s. Las intensidades de los espectros son expresados como coeficiente Kubelka-Münk (KM).

Una inspección comparativa de las Figuras 30-a y 30-b con las Figuras 30-c y 30-d demuestra un efecto de dopado gradual por efecto de átomos de Ti(III) electrogenerados en la estructura cristalina del TiO_2 durante el EPD (Reacción 23) [49]. Este evento genera nuevos niveles energéticos justo en la zona de banda prohibida, los cuales se han identificado como vacantes de oxígeno V_O ($\text{Ti}^{\text{III}}\text{-V}_\text{O}\text{-Ti}^{\text{III}}$) o dopantes intersticiales Ti^{III} ($\text{Ti}^{\text{III}}\text{-(Ti}^{\text{III}}\text{)-Ti}^{\text{IV}}$). Este fenómeno es soportado experimentalmente por un corrimiento rojo (de 3.2 hasta 2.9 eV) en términos de los valores de bandgap para las películas de TiO_2 estudiadas [49].



CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

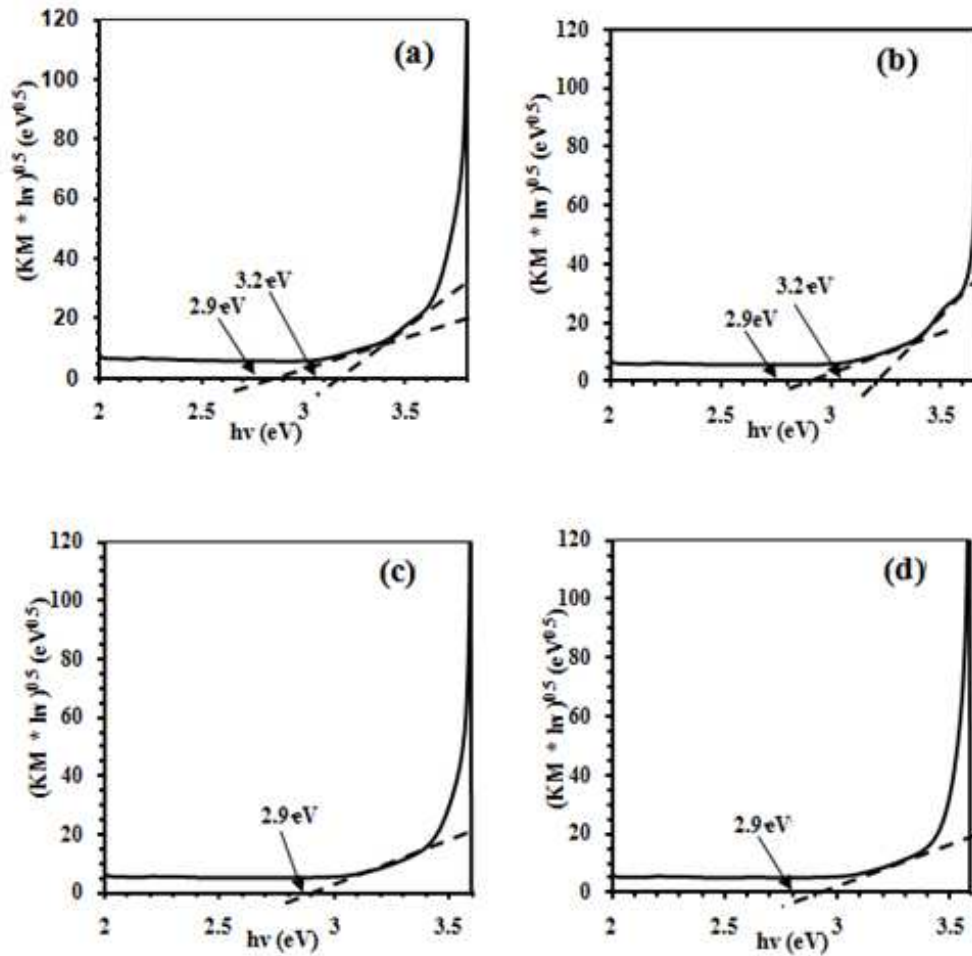


Figura 30. Curvas tipo Tauc para películas de TiO_2 crecidas a tiempos de depósito de (a) 100, (b) 240, (c) 330 y (d) 420s.

Por otro lado, experimentos de espectroscopia de fotocorriente estacionaria permitieron la construcción de espectros de acción en Na_2SO_4 0.1 M acuoso (Figura 31) para las películas de TiO_2 formadas por depósito electroforético a los mismos tiempos de depósito que los experimentos de UV-Vis reflectancia difusa. La eficiencia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE) fue calculada empleando la Relación 24 con la finalidad de explorar cual película tiene la menor recombinación de portadores de carga fotogenerados.

$$IPCE(\lambda)\% = \frac{1240(V \cdot nm) \times j_{ph}}{\lambda \times I_0} \quad (24)$$

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

donde j_{ph} es la densidad de fotocorriente en μAcm^{-2} , λ corresponde a la longitud de onda de los fotones incidentes en nm y por último I_0 es la intensidad de la iluminación a cada longitud de onda en Wm^{-2} .

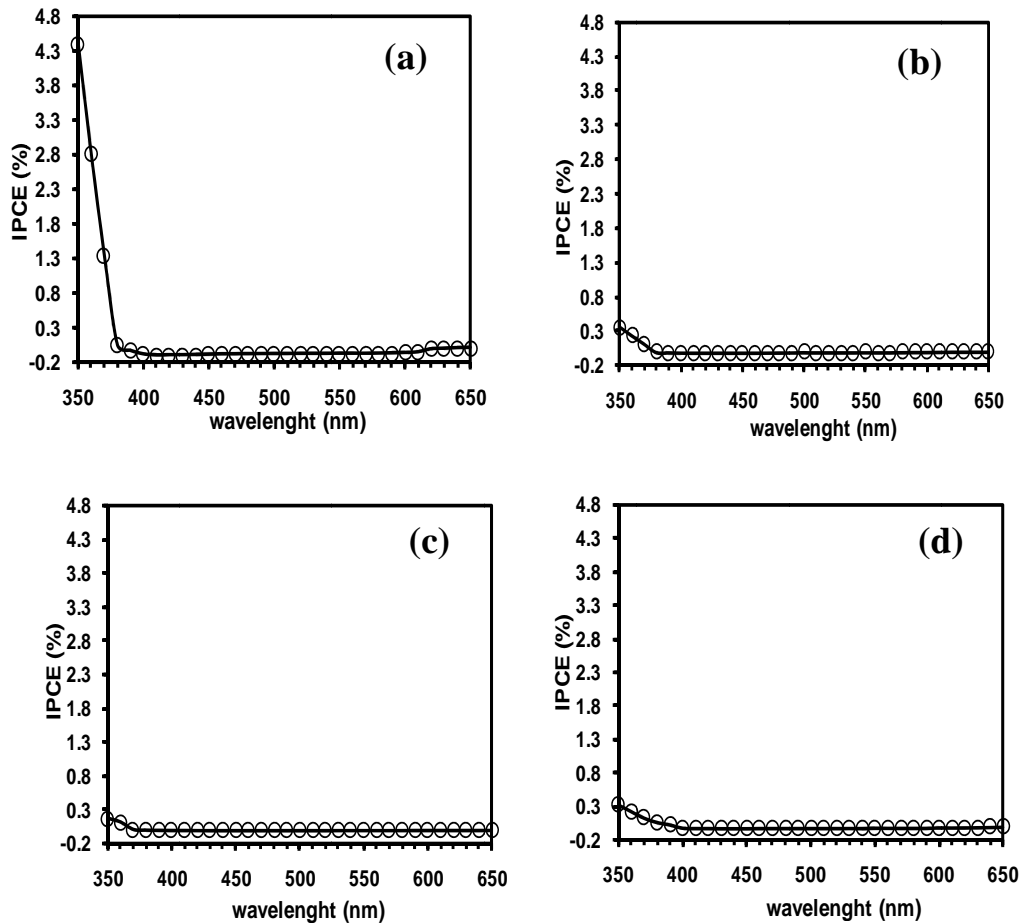


Figura 31. Espectros de fotocorriente (o de acción) obtenidos para películas de TiO_2 preparadas por EPD durante (a) 100, (b) 240, (c) 330 y (d) 420s de depósito.

El bandgap de las películas de TiO_2 pudo ser estimado a partir de curvas tipo Tauc (Figura 32), que son generadas a partir de los espectros de acción según la Relación 25. De esta forma las curvas indican que los valores de banda prohibida para cada película de TiO_2 son comparables con los obtenidos mediante UV-Vis reflectancia difusa.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

$$(IPCE \times h\lambda)^{0.5} = (hv - E_g) \quad (25)$$

Una inspección de las curvas resultantes IPCE vs λ (Figura 30) y tipo Tauc (Figura 32) demuestra que las películas comienzan a absorber luz en un intervalo de 370-400 nm (3.3-3.1eV) cuya energía de fotoexcitación es característica del TiO_2 . Asimismo, un análisis de estas gráficas demuestra que las películas crecidas a 100s exhiben los mejores valores de eficiencia de fotocorriente estacionaria bajo iluminación con fotones de energía mayor al del bandgap del material. De esta forma, las películas con este grosor fueron seleccionadas para las aplicaciones posteriores.

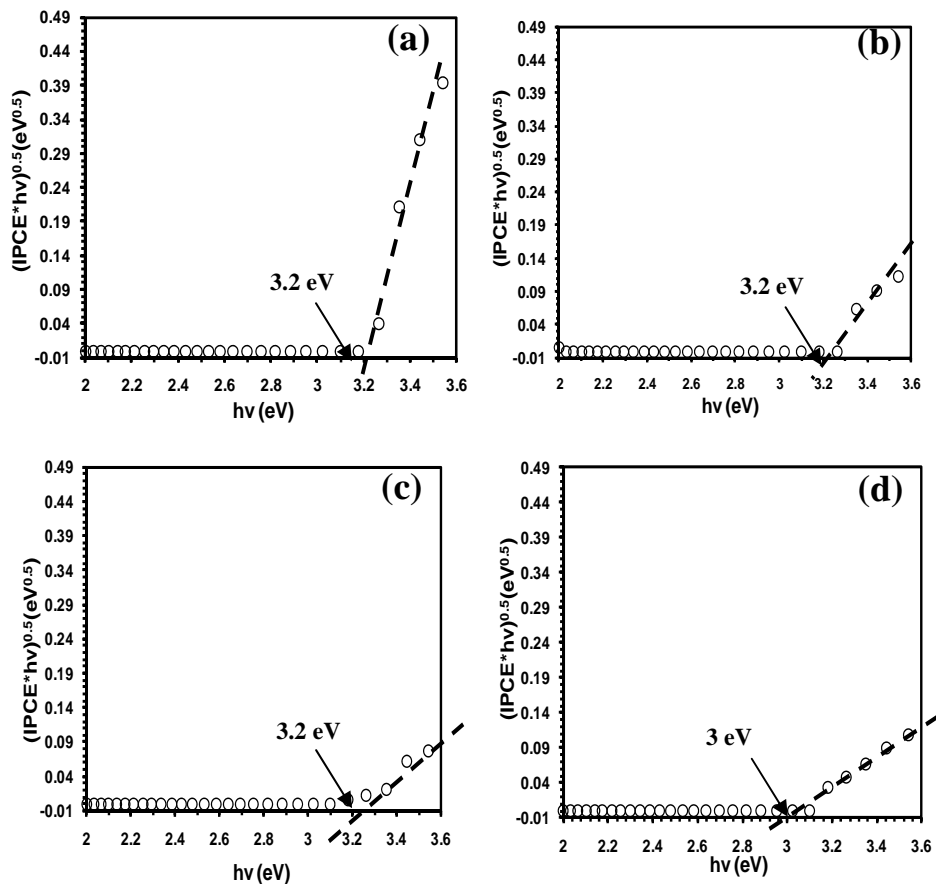


Figura 32. Curvas $(IPCE \times h\lambda)^{0.5}$ para películas de TiO_2 crecidas a tiempos de depósito de (a) 100, (b) 240, (c) 330 y (d) 420s.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepositos de Cu₂O sobre electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados con dendrímeros de poliamidoamina

1.5 Conclusiones

La generación de películas de TiO₂ nanoparticulado se llevó a cabo exitosamente, indicando que hasta este punto de la investigación ya se contaba con una superficie primaria para efectuar el posterior confinamiento de películas de Cu₂O. En este sentido, los resultados obtenidos en esta primera etapa sugieren la generación in situ de dopantes Ti(III) vía reducción electroquímica de los sitios de Ti(IV), ya que este fenómeno modifica gradualmente el bandgap de las películas de TiO₂ obtenidas vía EPD.

2. Obtención de películas de Cu₂O mediante la técnica de electrodeposito

2.1 Metodología experimental

Con la finalidad de estudiar la electroformación de las películas de Cu₂O sobre una superficie químicamente similar a la de TiO₂ aunque casi plana (factor de rugosidad 1.4, [50]), los electrodepositos de Cu₂O fueron llevados a cabo sobre un electrodo ópticamente transparente (OTE, por sus siglas en inglés Optically Transparent Electrode), previamente desengrasados con EtOH absoluto.

Dado que el potencial es uno de los parámetros que más afectan la composición química y la microestructura de los materiales depositados electroquímicamente, se estudió en primer lugar la influencia de este parámetro durante el proceso de electrodeposito.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu₂O sobre electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados con dendrímeros de poliamidoamina

2.1.1 Influencia del potencial aplicado

Con la finalidad de conocer el potencial al cual ocurre el electrodepósito de Cu₂O, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica sobre un OTE sumergido en buffer de acetatos a pH 4.5 (fuerza iónica I=0.3) conteniendo CuSO₄ 0.16mM a una temperatura de 55°C [51]. De esta forma una serie de potenciales de inversión -10 mV, -75 mV y -230 mV (Figura 33) fueron aplicados a una velocidad de barrido de 10 mVs⁻¹ a partir del potencial de equilibrio (~200mV).

Una inspección de la Figura 33 (potencial de inversión de -230 mV) permite observar dos sobrecruces. El primero está atribuido al depósito de Cu₂O vía la Reacción 16 mientras que el segundo se asocia a la generación de Cu⁰ a partir de la reducción del Cu₂O recién formado (Reacción 17). La obtención de los voltamperogramas a potenciales de inversión de -75 y -10mV soporta este razonamiento, ya que en -75mV solo se observa el sobrecruce correspondiente a la formación de Cu₂O, mientras que para -10mV no se observa ningún sobrecruce.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

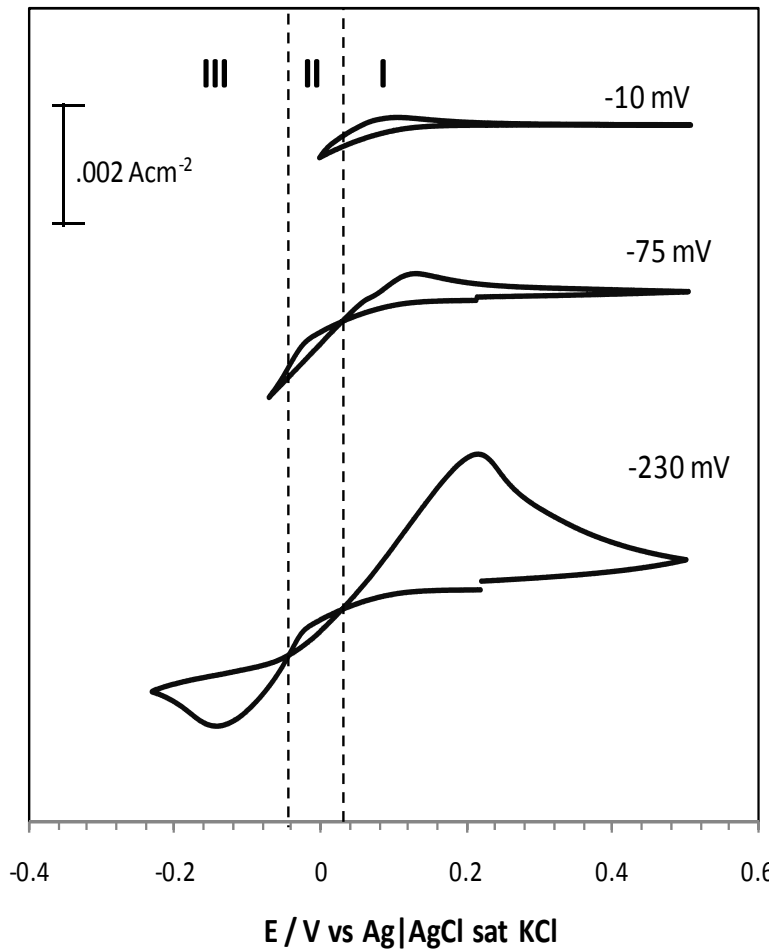


Figura 33. Efecto de la inversión del potencial sobre la respuesta voltamperométrica de un OTE sumergido en buffer de acetatos pH 4.5 (fuerza iónica, $I=0.3$) conteniendo CuSO_4 0.14 mM a 55 °C. En la zona I, no existe formación de Cu_2O mientras que en la II es obtenido y la zona III corresponde al electrodepósito de Cu^0 . En todos los casos la velocidad de barrido fue 10 mVs^{-1} .

Con el objetivo de respaldar la información obtenida de los experimentos de VC, se construyó un diagrama de Pourbaix empleando información de la literatura [52-54] (Figura 34) y bajo las condiciones de trabajo previamente establecidas (55°C, fuerza iónica $I=0.3$). Las semireacciones 26 a 29 fueron tomadas para este efecto por simplicidad

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepositos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina



En la Figura 34 pueden destacarse sobre la línea vertical punteada cada uno de los potenciales de sobrecruce que aparecen en la Figura 33, indicando que a un pH de 4.5 la formación de Cu_2O es termodinámicamente esperada entre -10 y -50mV vs. Ag|AgCl sat. KCl.

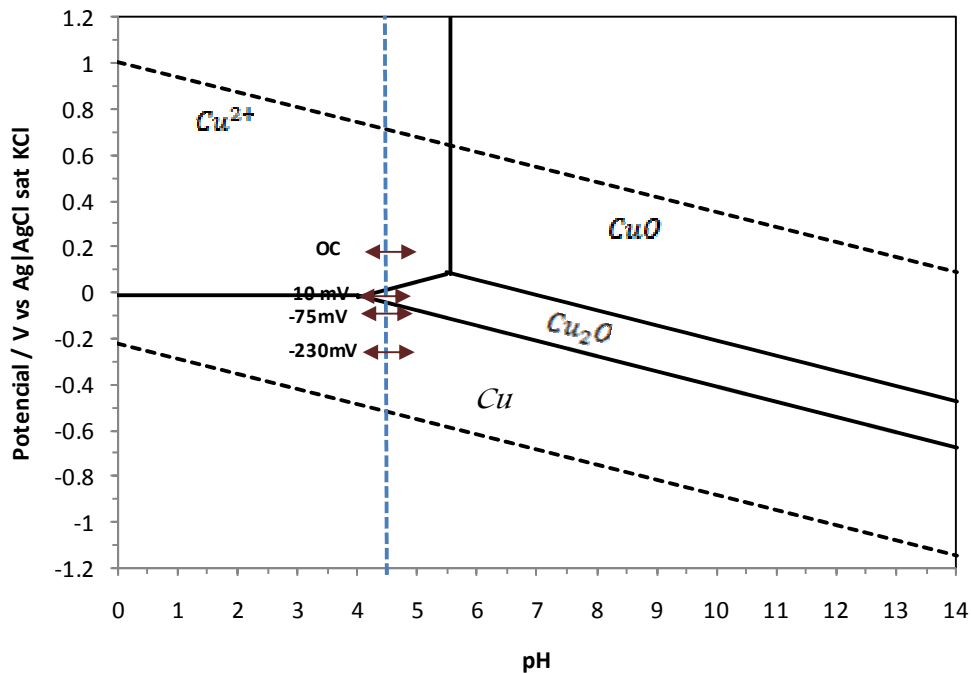


Figura 34. Diagrama de Pourbaix del sistema $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ a 55 °C en medio acuoso amortiguado con buffer de acetatos pH 4.5 (fuerza iónica $I=0.3$).

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu₂O sobre electrodos nanoestructurados de TiO₂ modificados con dendrímeros de poliamidoamina

Con base en estos resultados, se seleccionó preliminarmente un potencial de -50 mV para realizar estudios sobre el efecto que el tiempo de electrodepósito de Cu₂O tendría sobre la calidad cristalográfica de las películas de este material. En este contexto, podemos esperar que mientras el pH del bulbo de la disolución se encuentra amortiguado, el interfacial en contraste pudiera estar fluctuando con respecto al tiempo de depósito [42].

2.1.2 Influencia del tiempo de electrodepósito

Los experimentos de electrodepósito sobre OTE fueron llevados a cabo en una celda convencional de tres electrodos (Figura 35), empleando un electrodo de Ag|AgCl sat KCl y un alambre de platino como electrodo de referencia y auxiliar respectivamente, sumergidos en una disolución de CuSO₄ 0.16mM, a una temperatura de 55 °C y pH 4.5 (I = 0.3). El tiempo de electrodepósito fue variado 15, 30, 45, 60, 75, 90 y 120min, mientras que el potencial aplicado se mantuvo en -50mV. Las películas frescas obtenidas a cada tiempo de depósito fueron sinterizadas a 110°C por 5min y posteriormente caracterizadas.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

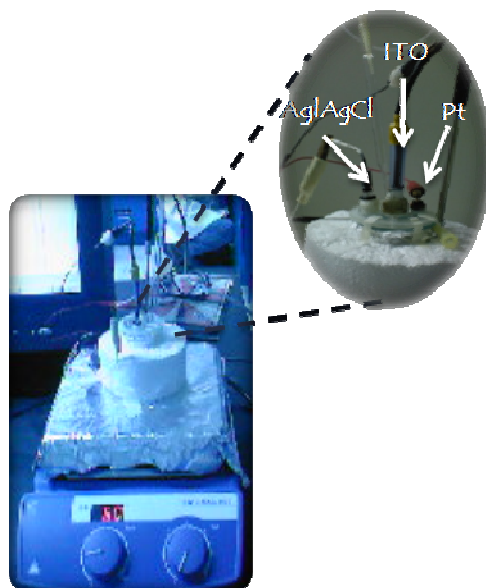


Figura 35. Disposición experimental de la celda empleada para el electrodeposición de películas de Cu_2O .

El grosor de las películas fue determinada mediante perfilometría usando un perfilómetro Stylus Dektak 6M y su caracterización cristalográfica fue evaluada por medio de difracción de rayos X (XRD). El tratamiento de los difractogramas experimentales fue llevado a cabo con el software *Match! Phase Identification from Powder Diffraction* versión demo 1.7 marca Crystal Impact con la finalidad de analizar la fracción porcentual de cada fase cristalina presente en las muestras.

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Perfilometría

El grosor de las películas de Cu_2O a los diferentes tiempos de electrodeposición fue estudiado. Una comparación de los resultados obtenidos (Figura 36) indica que el

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

grosor de película no depende sustancialmente del tiempo de depósito ya que los valores de este parámetro oscilan entre 4-6 μm .

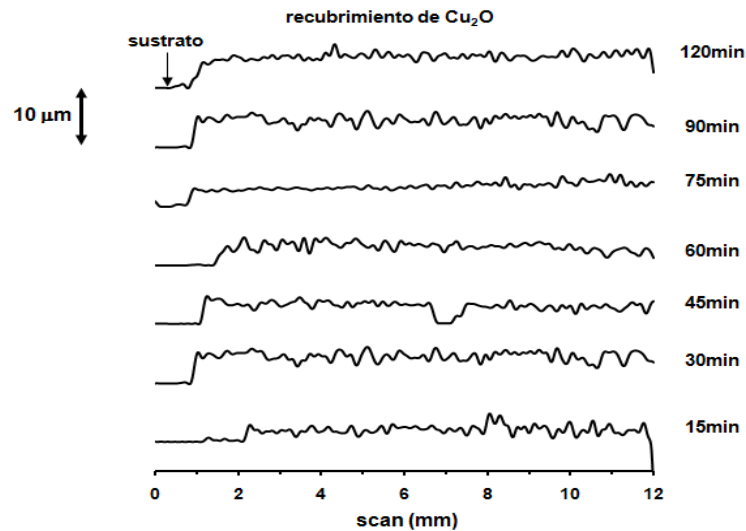


Figura 36. Perfiles de películas de Cu_2O a los diferentes tiempos de electrodepósito.

2.2.2 Difracción de rayos X (XRD)

Una comparación de los difractogramas (Figura 37), muestra que el electrodepósito de Cu_2O se lleva a cabo sobre OTE. Sin embargo, la relación de intensidades de los picos de difracción asignados a planos cristalográficos relacionados con Cu_2O , no presentan una tendencia bien definida con respecto a la intensidad de los picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos relacionados con Cu° .

La Figura 38 demuestra que el contenido porcentual en masa de Cu_2O y Cu° estimado por ajuste computacional mediante el software *Match!*, no tiene una tendencia definida. Este resultado sugiere fuertemente que, tal y como se especulaba, el pH de la interfase OTE/electrolito no se encuentra realmente controlado durante el proceso de depósito.

CAPITULO 3

Obtención y caracterización de electrodepósitos de Cu_2O sobre electrodos nanoestructurados de TiO_2 modificados con dendrímeros de poliamidoamina

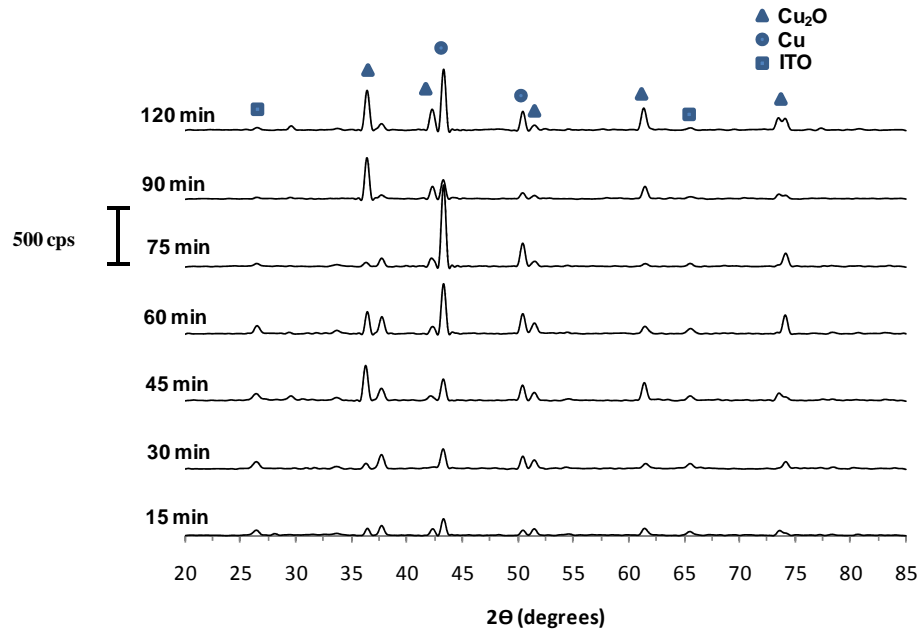


Figura 37. Resultados de DRX para películas de Cu_2O electrodepositadas a potencial constante de -50mV sobre OTE a diferentes tiempos de depósito.

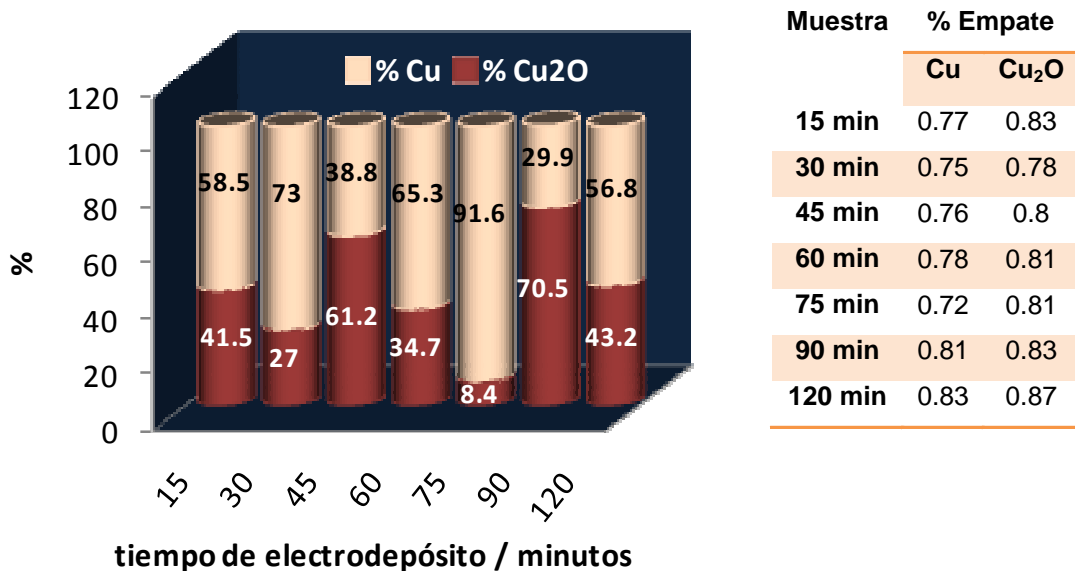


Figura 38. Porcentajes en masa de Cu_2O y Cu presentes en las películas de Cu_2O a diferentes tiempos de electrodepósito y sus correspondientes porcentajes de empate con el patrón de la base de datos.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.

Construcción y evaluación preliminar de dispositivos de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$

1. Energías alternativas

Recientemente se ha observado que el proceso de sustitución de fuentes de energía eléctrica altamente contaminantes implica la existencia de tecnologías ecológicamente compatibles y rentables, de modo que pueda ser utilizada para activar aparatos y dispositivos electrónicos portátiles con el menor efecto secundario al medio ambiente, una vez que necesiten ser desechados [59]. Desde su descubrimiento, las fuentes de energía eléctrica a partir de la energía química contenida en dispositivos tecnológicos llamados pilas o baterías, constituyen una tecnología ampliamente conocida pero en constante renovación gracias a la proliferación de equipamiento portátil (por ejemplo, celulares, computadoras, reproductores de música, entre otros) [60].

En este sentido y a pesar del buen resultado que proporcionan los sistemas más conocidos con Ni-MH (níquel-hidruro metálico) y Ni-Cd (níquel-cadmio), los problemas de contaminación ambiental generados por el desecho de los metales tóxicos que los constituyen se encuentra en aumento continuo en nuestro país. Esto se debe a que los procesos de reciclado no se encuentran bien establecidos y, para el caso de níquel y cadmio, su recuperación presenta altos costos [10]. Una alternativa viable enfocada a la minimización de este problema consiste en la construcción de pilas y baterías empleando materiales de baja toxicidad para el ser humano y menos contaminantes para el medio ambiente. Recientemente se han estudiado los óxidos de metales de transición M_xO_y ($M=Fe, Co, Ni, Cu$) para el desarrollo de baterías, comprobándose que estos materiales exhiben buenas características energéticas como ánodos [61].

En virtud de su fácil obtención, reproducibilidad y bajo contenido de Cu^0 , las películas de Cu_2O generadas por electrodeposición en este trabajo de tesis fueron probadas preliminarmente como ánodos de pilas primarias.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

1.2 Pilas y Baterías

Una pila puede definirse como un dispositivo que convierte espontáneamente la energía química proveniente de los materiales electroactivos en energía eléctrica por medio de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción [62].

La unidad básica de este sistema se denomina celda o pila, reservando el nombre de batería (Figura 51) a la unión de dos o más celdas (pilas) conectadas en serie con la finalidad de elevar el voltaje o en paralelo para aumentar la corriente. Por ejemplo, en la Figura 51a se muestra que si se asume que cada pila produce 1.5 voltios, entonces 4 baterías en paralelo producirán 1.5 voltios, pero 4 veces más corriente. Por otro lado en un arreglo en serie (Figura 51b), los voltajes individuales de cada pila se suman dando como lugar un voltaje final de 6 voltios, pero la cantidad de corriente es la misma para cada batería.

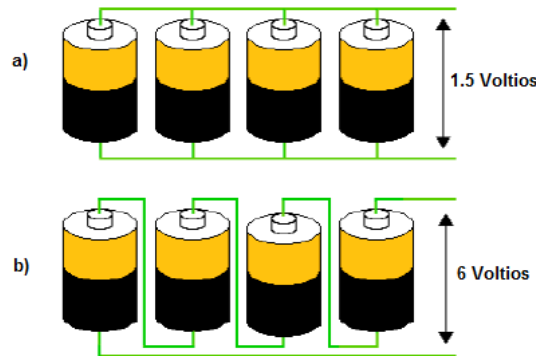


Figura 51. Arreglo en (a) paralelo y (b) en serie para un conjunto de pilas o celdas.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

1.3 Componentes básicos de una pila o elemento

La celda está constituida por componentes básicos tales como electrodos, electrólito, y separadores (Figura 52). Cada uno de estos componentes se describe a continuación.

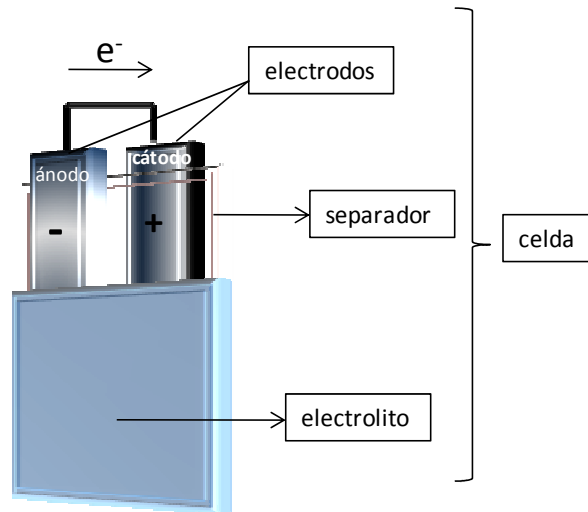


Figura 52. Componentes básicos de una celda de dos electrodos.

1.3.1 Electrodos

Los electrodos de las pilas suelen ser placas de material electroactivo, el cual debe tener buenas propiedades de conductividad eléctrica, estabilidad química, fácil fabricación, bajo costo, alta eficacia de la reacción electroquímica, baja densidad y una alta área electroactiva [63].

En este sentido (Figura 52), el electrodo positivamente polarizado es el ánodo, y en el ocurre la descarga vía oxidación de la batería en el momento que los electrones son transferidos al circuito exterior. En general puede decirse que cuando la batería se encuentra cargada, el ánodo está formado por especies con bajo estado de oxidación, los cuales se oxidan durante el proceso de descarga. Por otro lado, el electrodo

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

negativamente polarizado es el cátodo, en el cual ocurre un proceso de reducción vía aceptación de los electrones que provienen del ánodo a través del circuito exterior.

1.3.2 Electrolito

El electrolito es un conductor iónico que permite la transferencia de electrones en el circuito interior por medio de la migración de iones entre el ánodo y el cátodo.

El electrolito debe contar con propiedades importantes tales como:

- Buena estabilidad térmica (baja presión de vapor)
- Alta conductividad iónica
- Bajos efectos corrosivos en los electrodos

1.3.3 Separadores

La función de los separadores es aislar los electrodos evitando el cortocircuito en el interior de la celda y al mismo tiempo permitir el paso indeseado de ciertos iones. En este escenario, los electrodos y los separadores deben ensamblarse adecuadamente para formar lo que se denomina elemento o celda.

1.4 Operación de la celda

Durante el funcionamiento de una pila se da lugar a un proceso químico importante que consiste en la producción irreversible de energía eléctrica durante el proceso de descarga (pila primaria). Si el sistema es reversible, se tendría que contemplar otra operación básica, el proceso de carga, donde por medio de una corriente eléctrica externa se renuevan los materiales de partida (pila secundaria o recargable) [64].

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

1.4.1 Proceso de descarga

Cuando una batería o celda es conectada a una resistencia externa, se produce un flujo de electrones que van desde el ánodo hacia el cátodo a través del circuito exterior, esto se define como el proceso de descarga. En el ánodo se produce una reacción de oxidación de la materia activa, generándose cationes que emigran a través del electrolito y separador, hacia el electrodo positivo o cátodo. Por otro lado, en el cátodo se produce una reacción de reducción del material activo debido a los electrones que proceden del ánodo. De esta manera se generan aniones que emigran a través del electrolito y el separador hasta llegar al electrodo negativo o ánodo. En todo momento, el principio de electroneutralidad debe cumplirse.

1.4.2 Proceso de carga

En una pila recargable, es posible regenerar los materiales activos transformados durante la descarga a su estado inicial, conectando la celda o batería a una fuente de corriente continua, uniendo el polo positivo y negativo de la fuente al cátodo y ánodo de la pila, respectivamente. Así, se produce un flujo de electrones por el circuito exterior y de iones en el interior de la batería que redundan en un proceso de carga del dispositivo electroquímico.

1.5 Parámetros energéticos característicos de una pila

La cantidad de energía máxima liberada por una batería (potencia máxima), es una característica fundamental de ésta y puede expresarse en función de diversas magnitudes. Todas ellas se basan en la relación de una determinada cantidad de carga con respecto a la cantidad de materia o a las dimensiones del material activo. La utilización de cada una de ellas dependerá del campo de aplicación de la pila. Algunas de las magnitudes más utilizadas son:

1.5.1 Capacidad de carga Q_c

La capacidad de carga informa la cantidad de electricidad que puede almacenarse en el dispositivo voltaico [63]. Dicha magnitud es extensiva y está dada en culombios pero suele expresarse en Ah de acuerdo con la Ecuación 32

$$Q = nzF \quad (32)$$

donde z es el número de moles de la especie activa que participa en una reacción electroquímica concreta, n es el número de electrones transferidos por cada equivalente y F es la constante de Faraday cuyo valor es 96487 C/mol (26800 mAh/mol).

La capacidad de carga es sin lugar a dudas un parámetro útil desde el punto de vista industrial y comercial, pero las perspectivas de un material nuevo se comprenden mejor si es referido a magnitudes intensivas.

1.5.2 Capacidad específica Q_{esp}

Mediante la capacidad específica se tiene cuantificada la cantidad de electricidad que se puede almacenar por unidad de masa tal y como puede observarse en la Ecuación 33 donde m representa la masa del material activo [63].

$$Q_{esp} = \frac{Q}{m} \quad (33)$$

Es importante señalar que muchas aplicaciones de las pilas están enfocadas a la necesidad de movilidad y autonomía de ciertos aparatos de consumo eléctrico (relojes de mano, marcapasos, entre otros), lo que hace importante tener una elevada relación energía/masa.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

1.5.3 Energía específica E_{esp}

La energía específica se mide en Wh/kg y está dada por el producto de la capacidad específica y el potencial de salida $\Delta\phi_{ocp}$.

$$E_{esp} = Q_{esp}\Delta\phi_{ocp} \quad (34)$$

1.5.4 Potencia específica

A través de este parámetro se tiene conocimiento de la rapidez con el que la energía específicamente almacenada, es extraída del sistema durante un proceso de demanda de corriente j al potencial $\Delta\phi$. La potencia específica W_{esp} , se mide en W/kg y está dada por la Ecuación 35 donde j representa la corriente de salida.

$$W_{esp} = \Delta\phi j/m \quad (35)$$

1.6 Clasificación de las pilas de acuerdo a la relación carga/descarga

1.6.1 Pilas primarias

Son aquellas que no son susceptibles de recarga y, por tanto, se descargan una sola vez [65]. Las baterías primarias son empleadas para iluminación, equipos de fotografía, dispositivos electrónicos y eléctricos portátiles, entre otros.

La mayoría de los sistemas primarios utilizan un separador absorbente que mantiene el electrolito retenido. Las características más representativas de estas baterías son:

- Baja auto-descarga
- Alta densidad de energía

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

- Fácil utilización y nulo mantenimiento
- Bajo precio comparado con sistemas recargables equivalentes

En este sentido, la baja auto-descarga de estos sistemas permiten su utilización después de largos períodos de almacenamiento, al contrario de lo que ocurriría con sistemas secundarios, los cuales necesitan de recargas periódicas cuando son almacenados.

1.6.2 Pilas secundarias

Estos sistemas se conocen también como acumuladores, pueden ser recargados eléctricamente después de su descarga hasta alcanzar su condición inicial, para lo cual son conectados a un sistema de carga que genera una corriente eléctrica en dirección opuesta a la descarga [65]. En este contexto, las características más significativas de las baterías secundarias son:

- Buena capacidad para descargar
- Buen comportamiento a bajas temperaturas
- Alta densidad de potencia

2. Construcción y evaluación preliminar de baterías empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

Diversas investigaciones muestran que los óxidos de metales de transición pueden suministrar altos valores de capacidad específica durante el uso cíclico de la pila. Recientemente, se han estudiado varios óxidos de metales de transición como cátodos en batería: FeO , Fe_2O_3 , $LiFeO_2$, Li_5FeO_4 , CoO , Co_3O_4 , NiO , CuO y Cu_2O [61]. En este sentido, el último objetivo de este trabajo de investigación consistió en preparar películas electrodepositadas de Cu_2O en sustratos de TiO_2 con la finalidad de que se pueda evaluar su uso potencial como materiales competitivos en el diseño y construcción de pilas.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

2.1 Metodología experimental

2.1.1 Ensamblado del dispositivo de transducción de energía electroquímica tipo pila primaria.

El ensamblado de los dispositivos electroquímicos fue llevado a cabo presionando un electrodo de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ contra un OTE recubierto por una película delgada de PtO_x (OTE/Pt por simplicidad) en una disposición tipo sándwich (Figura 53). Con la finalidad de evitar el cortocircuito del dispositivo un empaque de acetato con un espesor de $160\mu m$ fue colocado entre ambos electrodos. El interior de la celda fue llenado con una disolución electrolítica compuesta de carbonato de propileno (PC) + $0.3M LiI + 0.015M I_2$. El contra-electrodo de OTE/Pt fue construido esparciendo en la superficie de un OTE, $8\mu L/cm^2$ de una disolución de 2-propanol + $10mM H_2PtCl_6$. Posteriormente el disolvente se deja evaporar a temperatura ambiente y las superficies así modificadas se calientan a $380^\circ C$ por 30min. Finalmente, los electrodos se dejan enfriar hasta antes de ser usados. El área geométrica de contacto efectivo entre los ánodos y el electrolito fue de $0.28cm^2$.

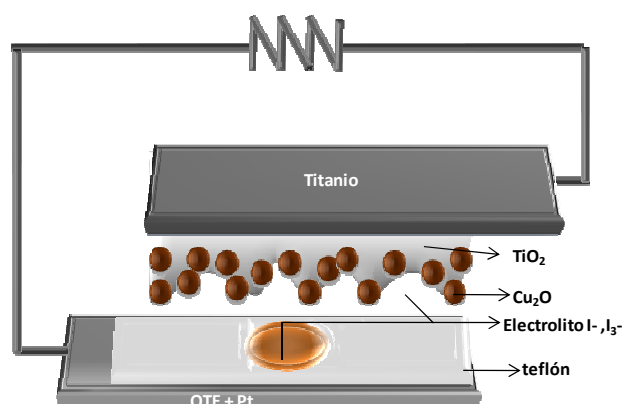


Figura 53. Esquema del ensamble de la celda electroquímica de conversión empleada con base en electrodos de $Ti/TiO_2/Cu_2O$.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

2.2. Resultados y discusión

2.2.1 Descarga en régimen estacionario de los dispositivos de transducción de energía química en electricidad

Con la finalidad de averiguar en primera instancia si los dispositivos ensamblados exhibían procesos de almacenaje y conversión de energía, curvas de descarga (j vs E) fueron obtenidas para celdas electroquímicas ensambladas con ánodos de $Ti/TiO_2/M$ -Dens/ Cu_2O y $Ti/TiO_2/Cu_2O$ por comparación.

Este procedimiento se llevó a cabo empleando un potenciómetro (Figura 54) de resistencia variable de $52k\Omega$ de manufactura casera, conectado a un voltímetro de alta impedancia y a un amperímetro, ambos digitales.



Figura 54. Potenciómetro variable empleado para la obtención de curvas de descarga densidad de corriente vs. potencial.

Los resultados son compilados en la Figura 55. En esta Figura se observa que tanto el potencial a circuito abierto $\Delta\phi_{OCP}$, como la densidad de corriente de cortocircuito j_{sc} de las celdas ensambladas con ánodos $Ti/TiO_2/M$ -Dens/ Cu_2O y $Ti/TiO_2/Cu_2O$ son mayores que para aquellos dispositivos conteniendo ánodos de TiO_2 desnudo.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO₂/ Cu₂O

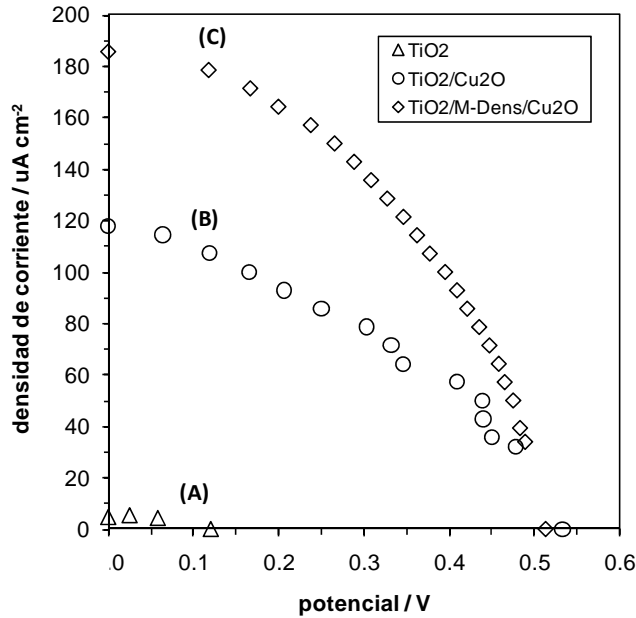
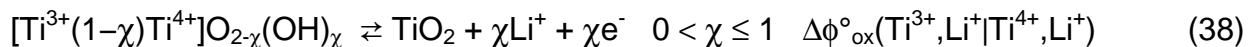


Figura 55. Curvas de descarga obtenidas en régimen estacionario a 298 K para dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de (A) Ti/TiO₂ desnudo, (B) Ti/TiO₂/Cu₂O y (C) Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O.

Considerando que la semireacción catódica involucra al par triioduro/ioduro (Reacción 36 [66]), estos resultados indican por un lado que la reacción de celda global para los tres sistemas puede considerarse termodinámicamente espontánea. Sin embargo, cuando se trata de la semireacción de oxidación, los dos primeros tipos de ánodo (Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O y Ti/TiO₂/Cu₂O) implican la oxidación del Cu₂O (Reacción 37 [67,68]) mientras que en el caso del Ti/TiO₂ desnudo la oxidación de los sitios dopantes Ti³⁺ es viable (Reacción 38 [49]).



CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO₂/Cu₂O

Específicamente para el caso de los ánodos de tipo Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O y Ti/TiO₂/Cu₂O, el $\Delta\phi_{\text{OCP}}$ (=0.525V) es prácticamente el mismo para ambos materiales indicando que la oxidación del Cu₂O es independiente del tipo de comportamiento extrínseco (n ó p) que exhiba este óxido semiconductor. Este importante resultado confirma como verdadera la **Hipótesis 2** de esta tesis.

Complementariamente, los valores de densidad de corriente (j_{sc} , normalizadas al área geométrica) para las celdas que emplean el sistema Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O son 1.5 veces mayores que para aquellas que contienen ánodos de Ti/TiO₂/Cu₂O, mientras que para el sistema Ti/TiO₂ es hasta 37 veces mayor, sugiriendo que la formación de complejos dendrímero-Cu(II) promueve la preconcentración interfacial de estos iones durante la etapa de electrodeposición de Cu₂O [43].

Ahora bien, asumiendo que las semireacciones 36 y 37 se encuentran acopladas para dar lugar a celdas espontáneas de transducción de energía química en electricidad, la reacción global esperada corresponde a:



Con la finalidad de respaldar la existencia de la Reacción 39, en la siguiente sección se justifica preliminarmente la ocurrencia de la Reacción 37.

2.2.2. Justificación preliminar de reacción global de las pilas ensambladas con ánodos de tipo Ti/TiO₂/Cu₂O y Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O.

El potencial redox estándar para la semireacción de oxidación $\Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+)$ pudo ser aproximado para los dos tipos de electrodos estudiados, Ti/TiO₂/Cu₂O y Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O. Para el caso del electrodo Ti/TiO₂/Cu₂O, se encontró que el $\Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+) = 0.083\text{V}$ vs. $\text{Fc}^+ | \text{Fc}$ (0.288V vs. ENH) una vez que la Ecuación de Nernst (Ecuación 40) correspondiente a la semireacción de oxidación (Reacción 37) condujo a la correspondiente expresión del potencial redox formal (Ecuación 41). El

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

$\Delta\phi^\circ(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+)$ para las películas de $Ti/TiO_2/Cu_2O$ fue previamente aproximado en 0.100V vs. $Fc^+|Fc$ a partir de su respuesta voltamperométrica (Figura 56A).

$$\Delta\phi(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+) = \Delta\phi^\circ(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+) + \frac{0.06}{2} \log a_{Cu^{2+}}^2 \quad (40)$$

$$\Delta\phi^\circ(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+) = \Delta\phi^\circ(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+) - \frac{0.06}{2} \log [Li^+]^2 \quad \text{donde } [Li^+] = 0.3M \quad (41)$$

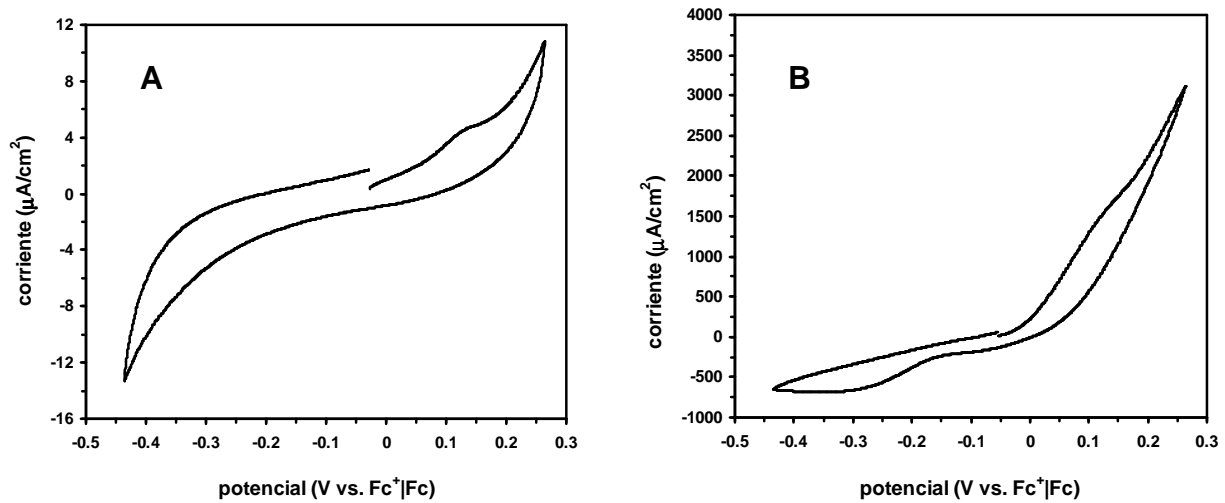


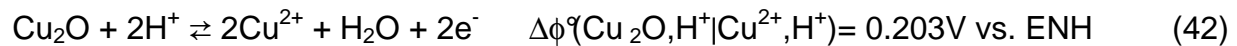
Figura 56. Voltamperogramas cíclicos obtenidos para electrodos de (A) $Ti/TiO_2/Cu_2O$ y (B) $Ti/TiO_2/M-Dends/Cu_2O$ sumergidas en una celda de 3 electrodos conteniendo carbonato de propileno + $LiN(F_3SO_2)_2$ 0.3M a 25°C ($dE/dt=25mV/s$). Alambres de Ag y Pt fueron insertados como pseudo-referencia y contraelectrodo, respectivamente. Los potenciales fueron referenciados al potencial del par $Fc^+|Fc$.

Siguiendo el mismo razonamiento, para el caso del electrodo $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ en contraste, se encontró que el $\Delta\phi(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+) = 0.059V$ vs. $Fc^+|Fc$ (0.264V vs. ENH) luego de que el $\Delta\phi^\circ(Cu_2O, Li^+|Cu^{2+}, Li^+)$ para estas películas fue estimado en 0.075V vs. $Fc^+|Fc$ a partir de su respuesta voltamperométrica (Figura 56B).

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO₂/Cu₂O

Una inspección de los valores de $\Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+)$ estimados para los sistemas Ti/TiO₂/Cu₂O y Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O (0.288V y 0.264V vs. ENH, respectivamente) sugiere que son muy cercanos al de la Reacción 42, típicamente observada en medio acuoso ácido, justificando de este modo la forma de la reacción de descarga propuesta con anterioridad para las pilas bajo estudio (Reacción 39).



La diferencia de algunos mV entre los valores de $\Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+)$ estimados para los sistemas que involucran a Ti/TiO₂/Cu₂O y Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O (85 y 61mV, respectivamente) y el $\Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{H}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{H}^+)$, puede ser atribuido a que se despreció el efecto de los coeficientes de actividad iónico medio. No obstante, asumiendo que el límite típico de error en las técnicas voltamperométricas es de $\pm 10\text{mV}$, podemos considerar que los datos teóricos obtenidos pueden ser aceptables sólo para efectos de comparación de tendencias.

Por otro lado, los resultados de esta sección también logran dar soporte al razonamiento previamente propuesto en la sección 3 del capítulo 2 (Figura 15), donde se esperaba que el potencial redox estándar del electrodo de Ti/TiO₂/Cu₂O (tipo n) debería ser más positivo que el del electrodo Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O (tipo p). Sin embargo, la diferencia entre ambos potenciales es de sólo unos 24mV, sugiriendo que el potencial a circuito abierto ($\Delta\phi_{\text{OCP}} = 0.525\text{V}$) de las celdas ensambladas con ambos tipos de ánodos es mayor a los predichos por la Ecuación 43 (0.247V y 0.271V para Ti/TiO₂/Cu₂O y Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O, respectivamente).

$$\Delta\phi^{\circ}_{\text{OCP}} = \Delta\phi^{\circ}(\text{I}_3 | \text{I}^-) - \Delta\phi^{\circ}(\text{Cu}_2\text{O}, \text{Li}^+ | \text{Cu}^{2+}, \text{Li}^+) \quad (43)$$

2.2.3. Justificación de los potenciales a circuito abierto en dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de $Ti/TiO_2/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$.

La Ecuación de Nernst correspondiente a la Reacción 39 (Ecuación 44) indica que el potencial de circuito abierto de las celdas depende fuertemente de la actividad de los iones Cu^{2+} ($a_{Cu^{2+}}$), más que de la actividad los otros iones que *a priori* se sabe que se encuentran en disolución antes de la descarga de las celdas (ver Ecuación 45).

$$\Delta\phi_{OCP} = \Delta\phi_{OCP}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{a_{Cu_2O} a_{Li^+}^2 a_{I_3^-}}{a_{I^-}^3 a_{Cu^{2+}}^2 a_{Li_2O}} \quad (44)$$

$$\Delta\phi_{OCP} = \Delta\phi_{OCP}^{\circ} + \frac{0.06}{2} \log \frac{a_{Li^+}^2 a_{I_3^-}}{a_{I^-}^3} - 0.06 \log a_{Cu^{2+}} \quad \text{donde } a_{Cu_2O} = a_{Li_2O} \approx 1 \quad (45)$$

Entonces, una vez que la Relación 45 es alimentada por un lado, con las concentraciones de los iones Li^+ (0.3M), I_3^- (0.015M), I^- (0.285M) como burda aproximación a sus actividades, y por otro lado con el $\Delta\phi_{OCP}^{\circ}$ esperado para cada sistema (0.247V y 0.271V para $Ti/TiO_2/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$, respectivamente), los valores de $a_{Cu^{2+}}$ pudieron ser estimados revelando que tienen magnitudes muy pequeñas (5.6×10^{-6} y 1.4×10^{-5} para $Ti/TiO_2/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$, respectivamente). Estos resultados revelan que una vez que las celdas se descargan y los iones Cu^{2+} son liberados al electrolito, sus potenciales electroquímicos $\tilde{\mu}_{Cu^{2+}}$ son casi nulos, sugiriendo de este modo que una reacción química consecutiva pudiera estar acoplada a la reacción global de descarga.

Una búsqueda en la literatura de las semirreacciones que involucran a las especies electroactivas contenidas en las celdas estudiadas, dio lugar a la construcción de la Figura 57 [69]. En esta Figura puede destacarse que la reacción en fase homogénea que consume iones Cu^{2+} liberados al medio durante la descarga de los dispositivos, podría ser de origen redox e involucraría la formación espontánea de CuI vía la

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO₂/Cu₂O

Reacción 46 catalizada por el Cu⁰ previamente generado como producto secundario del paso de electrodeposición de Cu₂O (Reacción 16).

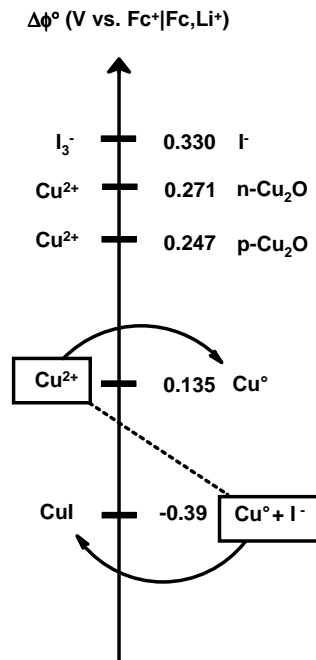


Figura 57. Diagrama de potenciales termodinámicos estándar para las semireacciones que involucran a las especies electroactivas contenidas en las celdas estudiadas. La regla nemotécnica de la “S” indica que la Reacción XII es termodinámicamente espontánea [69].

En virtud de que los dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O exhiben curvas de descarga con una densidad de corriente a corto-circuito (j_{sc}) mayor que las de aquellas celdas que emplean ánodos de Ti/TiO₂/Cu₂O, en la siguiente sección se detallarán los experimentos enfocados a mejorar la magnitud de la j_{sc} de electrodos de Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O empleados en el diseño de celdas voltaicas.

2.3. Modificación química de los electrodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ empleados para ensamblar dispositivos voltaicos.

Bisquert y col. [70], así como, Godínez y col. [49] han demostrado que los depósitos electroforéticos de TiO_2 nanoparticulado son capaces de formar superficies altamente porosas de este material semiconductor. Sin embargo, se determinó que sólo un 10% de la superficie del sustrato original tiene contacto eléctrico con las nanopartículas de TiO_2 . Este peculiar evento promueve que la carga electrónica que se transporta a través de la película sea parcialmente secuestrada por el ión I^- contenido en el medio electrolítico en dos puntos críticos (Figura 58): Zona I, aquella fracción del sustrato que no tiene contacto alguno con las partícula de TiO_2 , solo con el electrolito; y Zona II, aquella fracción de TiO_2 que no fue cubierta por el electrodepósito de Cu_2O .

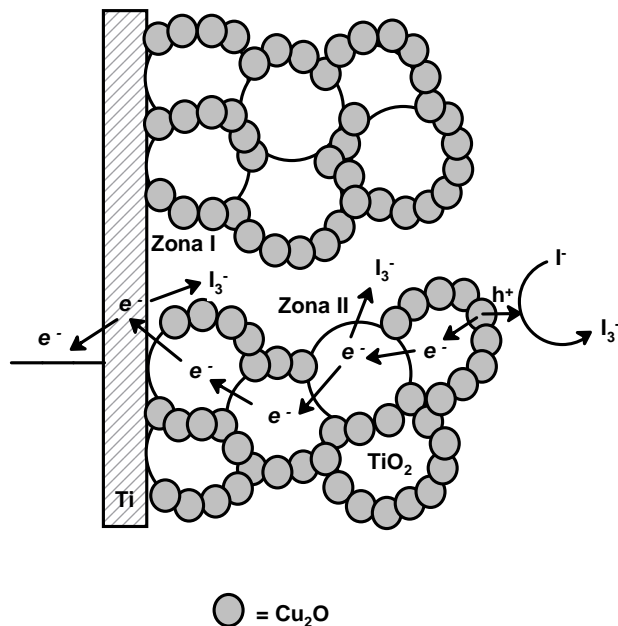
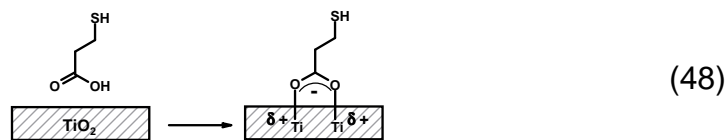
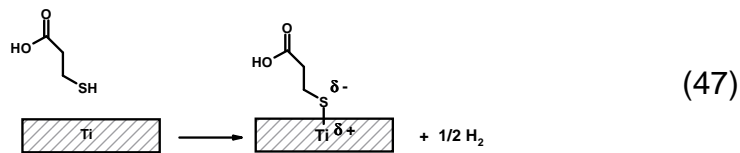


Figura 58. Representación esquemática de una superficie de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ en contacto galvánico con el par triioduro|ioduro.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

Los ácidos organotiolados como el ácido mercaptopropiónico (MPA, por sus siglas en inglés mercaptopropionic acid) poseen dos cabezas con reactividad química distinta ($HSCH_2CH_2COOH$) que la convierte en una molécula única. Por un lado, los estudios enfocados a la formación de monocapas autoensambladas de organotioles sobre electrodos metálicos (como el Au, Ag y Cu) han demostrado la reactividad selectiva del grupo mercaptano (SH) por las superficies de esta índole (Reacción 47) [71]. Por otro lado, los estudios enfocados a la adsorción de sensibilizadores de TiO_2 con terminación carboxilada en celdas solares Grätzel demuestran la adsorción selectiva del grupo carboxilo (COOH) por las superficies de TiO_2 según la Reacción 48 [72].



De acuerdo con los antecedentes arriba comentados, en este trabajo de investigación se procedió a modificar químicamente la superficie de electrodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ con MPA, esperando que las moléculas de MPA sean confinadas sólo en las Zonas I y II, gracias a sus grupos SH y COOH, respectivamente. Como consecuencia de estos eventos, se busca finalmente que el Cu_2O superficial siga siendo electroactivo, como para que la corriente colectada en el circuito externo durante la descarga de dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ sea mayor que la de celdas que emplean electrodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ libre de MPA.

2.3.1. Metodología experimental

Electrodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ recién preparados fueron sumergidos por 12h en una disolución de EtOH + 1mM de MPA ($HSCH_2CH_2COOH$, Aldrich 99.9%). Una vez que el tiempo de inmersión terminó, los electrodos así modificados son enjuagados con EtOH y carbonato de propileno limpios antes de ser usados.

2.3.2 Descarga en régimen estacionario de los dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ modificados con MPA.

Este procedimiento se llevó a cabo empleando nuevamente la metodología descrita en la sección 2.2.1. La Figura 59 muestra las curvas de descarga para celdas voltaicas ensambladas con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$. Los resultados indican que las celdas que contienen electrodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ muestran una densidad de corriente a corto-circuito 2 veces mayor que para aquellos dispositivos que emplean $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ como ánodo. Por otro lado, el potencial a circuito abierto de los dispositivos se mantiene constante implicando que la superficie de Cu_2O previamente electrodepositada no ha sido modificada en términos químicos por la presencia del MPA.

De esta forma, los efectos combinados de aumento de j_{sc} y de $\Delta\phi_{OCP}$ constante para las celdas voltaicas ensambladas con electrodos de tipo $TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$, sugieren fuertemente que la modificación de estas superficies por parte de las unidades de MPA se efectuó en las Zonas I y/o II de las mismas (ver Figura 58). En este contexto, un nuevo proyecto de investigación estará enfocado a averiguar si ambas zonas o sólo una de ellas es selectivamente cubierta por el MPA. Por lo pronto, la información energética de los dispositivos evaluados es discutida a continuación.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

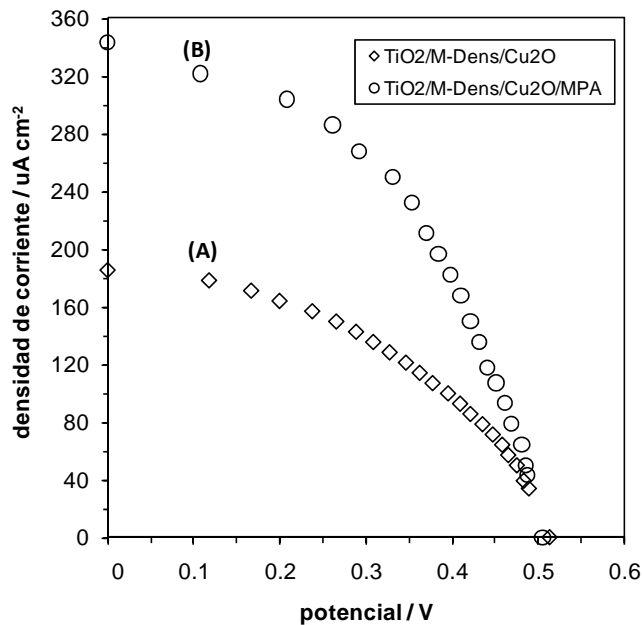


Figura 59. Curvas de descarga en régimen estacionario obtenidas a 298K para dispositivos voltaicos ensamblados con base en ánodos de (A) $TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y (B) $TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$.

2.4. Propiedades energéticas de los dispositivos voltaicos ensamblados con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$.

2.4.1. Metodología experimental

Las propiedades energéticas de los dispositivos voltaicos fueron calculadas a partir de su proceso de descarga en dos modalidades: (A) en **régimen estacionario** (independiente del tiempo) siguiendo metodología establecida en la sección 2.3.2. de este capítulo, y (B) como **transitorios de potencial de celda** (como función del tiempo) empleando el potenciómetro variable mostrado en la Figura 54. Para el caso (B), valores de resistencia patrón apropiados fueron seleccionados de modo que permitieran situar la descarga de cada tipo de celda, justo en la posición de máxima potencia observada en las curvas bajo régimen estacionario de la Figura 59.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

Una vez que se seleccionaron las resistencias apropiadas en modo de circuito-abierto, el sistema completo viró a posición de corto circuito para que las celdas bajo estudio se descargaran progresivamente. La descarga completa de las celdas se estableció registrando el tiempo en el cual el potencial de celda alcanzó un valor de cero.

Por otro lado, la masa electroactiva de Cu_2O (m_{Cu_2O}) por unidad de área geométrica en las superficies de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/Cu_2O$ fue determinada alimentando la carga faradaica Q_{Cu_2O} asociada al depósito según la Reacción 16 de Cu_2O en la Ecuación de Faraday (Ecuación 49, donde A_g y M_{Cu_2O} son área geométrica del electrodo y la masa molecular del Cu_2O , respectivamente). Los resultados indicaron que la masa de Cu_2O electrodepositada fue $1983.84\mu gCu_2O/cm^2$ y $3064.04\mu gCu_2O/cm^2$ para los ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/Cu_2O$, respectivamente.

$$m_{Cu_2O} = \frac{Q_{Cu_2O}}{nFA_g} M_{Cu_2O} \quad (49)$$

Estas cantidades confirman como verdadera la **Hipótesis 1** planteada en la introducción de este trabajo, donde se infería que la presencia de dendrímeros sobre las superficies de TiO_2 podría preconcentrar a los iones Cu^{2+} justo antes de iniciar el proceso de electrodeposición.

2.4.2. Cálculo de los parámetros energéticos de los dispositivos voltaicos

La **potencia específica** (W/kg) de las celdas ensambladas con ánodos $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ se determinó y compiló en la Tabla 1 a partir de sus respectivas curvas de descarga en régimen estacionario de acuerdo con la Relación 50, donde P_{max} es la potencia máxima de descarga en régimen estacionario.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

$$W_{esp,Cu_2O} = \frac{P_{max,Cu_2O}}{m_{Cu_2O}} \quad (50)$$

Una inspección de la Tabla 1, indica que la potencia específica para celdas conteniendo el sistema $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ es casi 2 veces mayor que para las celdas ensambladas con $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$, justificando la relación entre las áreas bajo las curvas de descarga presentadas en la Figura 60. Finalmente, es interesante destacar que ambos tipos de celdas exhibieron potencias específicas mayores que aquellas ensambladas con electrodos de tipo $Ti/TiO_2/Cu_2O$ (ausencia de dendrímeros superficiales sobre TiO_2 durante la etapa de electrodeposición de Cu_2O).

Posteriormente, la **energía específica** (Wh/kg) se obtuvo y compiló en la Tabla 1 mediante el producto de la potencia específica y el tiempo de descarga (τ_{Cu_2O}) de cada sistema (Ecuación 51). En este contexto, los tiempos de descarga obtenidos experimentalmente fueron de 0.9h y 1.5h para los sistemas $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$, respectivamente, revelando que el segundo tipo de celda proporciona potencia eléctrica máxima por un periodo de descarga casi 3 veces mayor que las primeras.

$$E_{esp,Cu_2O} = W_{esp,Cu_2O} \times \tau_{Cu_2O} \quad (51)$$

Finalmente, mediante la Relación 52 donde j_{max} es la densidad de corriente asociada a la P_{max} , la **capacidad específica** (mAh/g) pudo ser estimada para celdas ensambladas con $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$ y $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$. Dado que Q_{esp} y E_{esp} son dos parámetros dependientes uno del otro, se encontró efectivamente que Q_{esp} para celdas con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ proporcionan corriente eléctrica por un periodo de descarga 3 veces mayor que las celdas conteniendo ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O$.

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de TiO_2/Cu_2O

$$Q_{esp,Cu_2O} = \frac{j_{max}}{m_{Cu_2O}} \times \tau_{Cu_2O} \quad (52)$$

Los resultados de esta sección también indican que la capacidad específica de los dispositivos voltaicos construidos con ánodos de $Ti/TiO_2/M-Dens/Cu_2O/MPA$ es comparable con la de materiales relacionados como TiO_2 (305mAh/g) [73], CuO (500mAh/g), SnO_2 (400mAh/g) y MoO_3 (150mAh/g), que son típicamente empleados en el diseño de capacitores electrolíticos [64]. En este sentido, los materiales aquí diseñados son preferenciales en la construcción de pilas o baterías, ya que los valores de potencia específica no son tan altos como los alcanzados por los capacitores electrolíticos, pero proporcionan energía por largos periodos de descarga (parámetro que se busca sea muy corto en el caso de los capacitores electrolíticos).

Tabla 1. Parámetros energéticos de los dispositivos de transducción de energía química en potencia eléctrica. N.D. indica “no determinado”.

Tipo de ánodo	W_{esp,Cu_2O} (W/kg)	E_{esp,Cu_2O} (Wh/kg)	Q_{esp,Cu_2O} (mAh/g)
Ti/TiO₂/Cu₂O	12.0	N.D.	N.D.
Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O	13.8	12.4	37.7
Ti/TiO₂/M-Dens/Cu₂O/MPA	27.0	40.5	122.4

La posición energética de las pilas diseñadas y ensambladas en este trabajo, se representa comparativamente en el entorno de otros dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía química en potencia eléctrica con ayuda del Diagrama de Ragone de la Figura 60 [48].

CAPITULO 4

Construcción y evaluación preliminar de transducción de energía química en potencia eléctrica empleando electrodos de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$

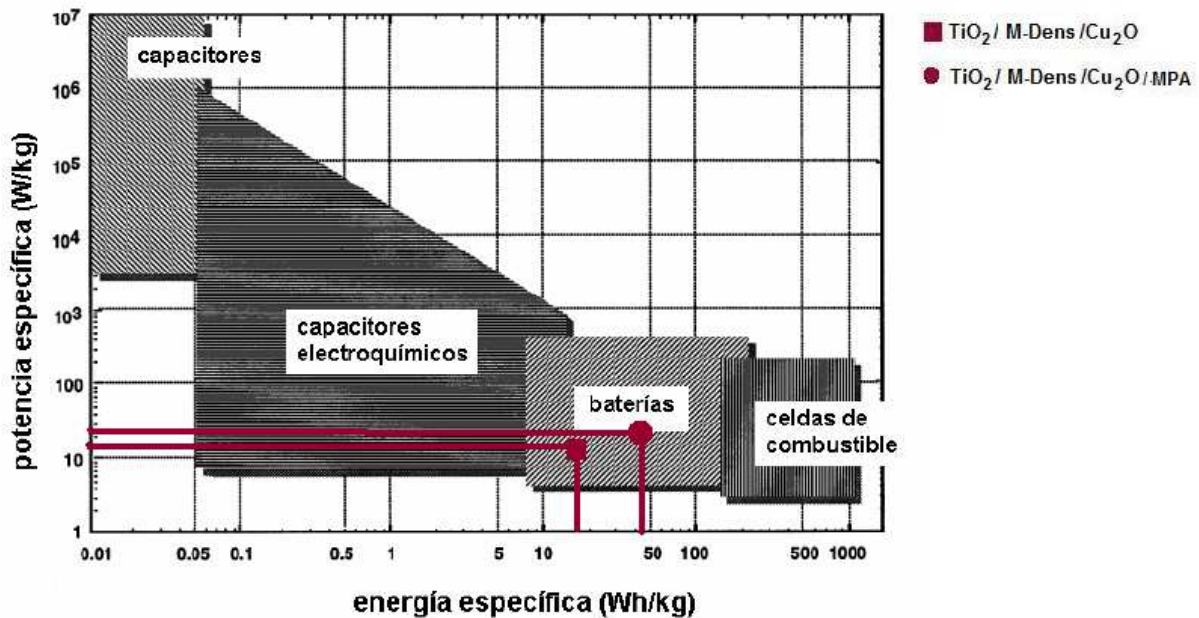


Figura 60. Diagrama de Ragone que muestra la posición energética de las pilas ensambladas con ánodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{M-Dens}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{M-Dens}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{MPA}$, en el contexto de varios dispositivos electroquímicos de almacenamiento y conversión de energía química en electricidad.

2.5. Conclusiones

Se demostró que las nanoestructuras de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{M-Dens}/\text{Cu}_2\text{O}$ y $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{M-Dens}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{MPA}$ son capaces de actuar como ánodos en pilas o baterías proporcionando potenciales a circuito abierto de $\sim 0.5\text{V}$ y capacidades específicas de ~ 38 de 122 mAh/g , respectivamente. La potencia específica de ambas superficies resultó ser mejor que la celdas ensambladas con ánodos de $\text{Ti}/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$, destacando la importancia del uso de películas de TiO_2 funcionalizadas con dendrímeros durante la etapa de electrodeposición de Cu_2O .

Conclusiones generales y perspectivas a futuro

*“Nuestra recompensa se encuentra en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa”*

Mahatma Gandhi

1. Conclusiones generales

En este trabajo de investigación, la caracterización, manipulación y ensamblado de materiales semiconductores nanoestructurados de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ dio lugar al desarrollo de un dispositivo de conversión de energía química en potencia eléctrica.

En el Capítulo 1 se dieron a conocer los aspectos teóricos de los electrodos semiconductores másicos y nanoestructurados, así como también se discutió sobre el papel fundamental que los segundos tienen en la construcción de dispositivos de transducción de energía electroquímica.

Las diferentes técnicas de obtención del Cu_2O fueron discutidas en el Capítulo 2, siendo la técnica de electrodeposición la más viable en virtud de que requiere una infraestructura sencilla. Por otro lado, en este capítulo la investigación se enfocó a la optimización de la técnica de depósito de nanoestructuras conformadas por la heterounión $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$. Se encontró que la obtención de Cu_2O tipo n y p puede ser seleccionada por el experimentador cuando la superficie de los electrodos se encuentra libre o modificada químicamente con películas de dendrímeros de polamidoamina (PAMAM), respectivamente. En el caso de los depósitos de Cu_2O tipo p, estos fueron obtenidos con un contenido menor de Cu metálico que para los depósitos de Cu_2O tipo n.

En el capítulo 3, las técnicas de depósito de las películas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ previamente optimizadas y descritas en el Capítulo 2, fueron extrapoladas a un sustrato de Ti metálico. En primer lugar, películas de TiO_2 con una gran área electroactiva fueron obtenidas empleando un protocolo electroforético. Posteriormente, películas de Cu_2O se obtuvieron sobre TiO_2 mediante la técnica de electrodeposición aplicando un potencial de -50 mV durante 90 minutos. Se observó que cuando el TiO_2 era previamente modificado con dendrímeros PAMAM generación 3.5 (64 grupos COOH periféricos), un efecto de control interfacial del *pH* permitió un electrodepositar Cu_2O tipo p con un bajo contenido de Cu metálico. En caso contrario, cuando se empleaba TiO_2 desnudo, se lograban depósitos de Cu_2O tipo n con alto contenido de Cu metálico. La caracterización de las películas fue llevada a cabo mediante espectroscopia UV-Vis,

difracción de rayos X, microscopia de barrido electrónico, voltamperometría cíclica y espectroscopia de fotocorriente.

En el capítulo 4, el uso de las películas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ fue explorada como ánodos para la construcción de dispositivos de transducción de energía química en potencia eléctrica, cuando las celdas ensambladas para este efecto contenían el par redox triioduro-ioduro como semireacción catódica. El potencial a circuito abierto de los dispositivos así contruidos fue 0.5V generalmente. Posteriormente, se demostró que la modificación de los ánodos de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ con ácido mercaptopropiónico permitió incrementar la potencia de descarga de las celdas experimentales, gracias a que permite bloquear las zonas nanométricas de fuga de los electrones que viajan hacia el circuito exterior y a través del soporte de TiO_2 , desde los sitios donde el Cu_2O sufre un proceso de oxidación espontánea por parte del par triioduro-ioduro.

2. Perspectivas a futuro

A partir de los estudios y discusiones presentados en esta tesis, las perspectivas de trabajos futuros se presentan a continuación.

En primera instancia, sería interesante complementar los estudios de XRD de las nanoestructuras de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ mediante el método de Rietveld [74], con la finalidad de obtener con mayor precisión la cantidad de Cu_2O presente en las mismas con relación al Cu metálico.

Por otro lado, es importante continuar con el entendimiento de las propiedades electroquímicas de las películas nanoestructuradas de $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ que fueron empleadas como ánodos en pilas. En este sentido, es importante realizar experimentos que permitan validar de una manera más certera, la reacción de oxidación que ocurre en el proceso de descarga de las pilas estudiadas. Esto podría ser explorado mediante técnicas que permitan evaluar el estado de oxidación de los átomos de cobre presentes en los ánodos de las pilas una vez que fueran descargadas, por ejemplo, la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*).

Anexos

Técnicas experimentales empleadas

1. Técnicas empleadas

En este apartado se describen brevemente los principios básicos de las técnicas de caracterización química, estructural y eléctrica utilizadas en este trabajo.

1.1. Voltamperometría cíclica (VC)

Esta técnica se basa en la aplicación de un barrido triangular de potencial al electrodo (Figura 61). Este barrido de potencial comienza en un valor inicial E_i hasta un valor de inversión E_{inv} [3].

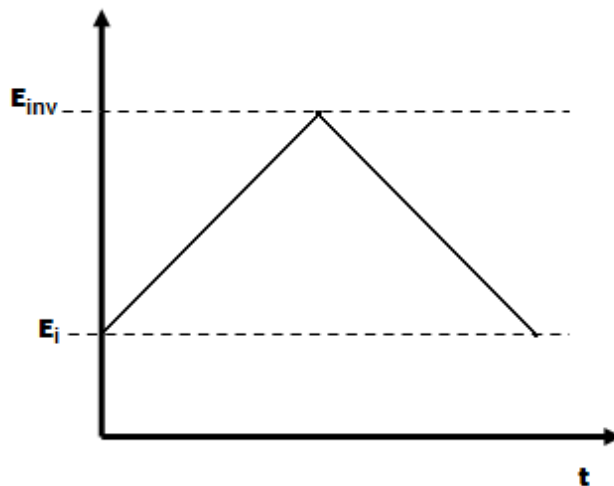


Figura 61. Perfil de la perturbación en la voltamperometría cíclica.

Cabe mencionar que el potencial final del barrido no necesariamente debe coincidir con el potencial inicial, pero si es elemental considerar los valores de potencial a circuito abierto E_{OC} , potencial de inversión anódica E_{ia} y potencial de inversión catódica E_{ic} . Asimismo, el barrido de voltaje puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico, catódico) y repetirse las veces necesarias.

Una representación de un sistema reversible se puede ver en la Figura 62, considerando que el barrido se inicia en sentido anódico ($Red \rightarrow Ox$) partiendo del E_{OC} , se observa que al alcanzar valores de potencial a los cuales se produce un proceso de transferencia de carga entre el conductor eléctrico y el iónico, es decir una reacción redox, el valor de la corriente comienza a incrementar hasta un valor máximo (i_{pa}) que está relacionado con los procesos de difusión del sistema. Al barrer en sentido inverso, se aprecia la onda correspondiente al proceso electroquímico inverso ($Ox \rightarrow Red$). El ciclo en este caso finaliza en el E_{OC} .

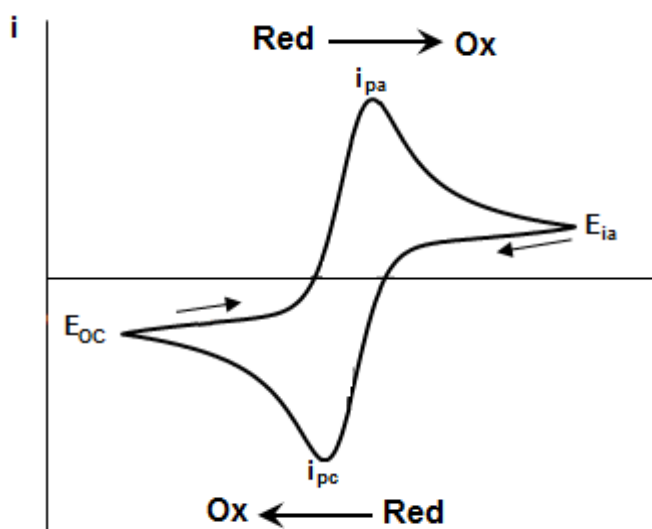


Figura 62. Representación gráfica de una voltamperometría cíclica reversible en sentido de oxidación. Red representa la especie reducida y Ox la oxidada, i_{pa} e i_{pc} son la corriente de pico anódico y catódico respectivamente.

El tratamiento matemático que proporciona expresiones teóricas que a su vez permitan relacionar la corriente y el potencial de pico, sin despreciar a otros parámetros experimentales como concentración, velocidad de barrido, temperatura, es similar tanto para procesos reversibles como irreversibles. La diferencia radica en las distintas características cinéticas de los procesos y por tanto, en las condiciones necesarias para resolver el correspondiente sistema de ecuaciones diferenciales.

Para un proceso reversible se cumple con la ecuación de Randles-Sevcik [75], donde la velocidad de transferencia electrónica debe ser muy rápida

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^3/2 AD^{1/2} v^{1/2} C \quad (53)$$

donde I_p es la corriente de pico, n el número de electrones transferidos, A el área, D el coeficiente de difusión de la especie oxidada, v la velocidad de barrido y C la concentración en el seno de la disolución de la especie oxidada.

Otro criterio de reversibilidad radica en que la separación de los potenciales de pico anódico E_{pa} y potencial de pico catódico E_{pc} debe cumplir con la siguiente relación:

$$\Delta E = |E_{pa} - E_{pc}| = 2.303 \frac{RT}{nF} \quad (54)$$

En otras palabras, la separación de picos para un sistema reversible debe ser aproximadamente 60 mV por electrón intercambiado. Entre mayor sea ésta separación, el sistema se vuelve más lento convirtiéndose en un proceso irreversible.

En el caso de los sistemas irreversibles el proceso está controlado por transferencia electrónica y por difusión. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el sistema se comporta como un proceso reversible. Sin embargo, mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad de transporte de masa incrementa, comportándose como un sistema irreversible y el efecto en la forma de los voltamperogramas es la separación de los picos anódico y catódico. Este tipo de sistemas cumple con la siguiente ecuación.

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} AD^{1/2} v^{1/2} C \quad (55)$$

siendo α el coeficiente de difusión y n_a es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción. En ambos procesos (reversible e irreversible) la corriente de pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, siempre

que la disolución se mantenga estática y con exceso de electrolito soporte para evitar efectos de convección y migración, respectivamente.

1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Roentgen y fueron llamados así por su naturaleza desconocida en ese tiempo. Se sabe hoy en día, que los rayos X son una radiación electromagnética de exactamente la misma naturaleza que la luz visible pero de una longitud de onda mucho más corta.

Mediante la difracción de rayos x se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material. El arreglo periódico de los átomos en las estructuras cristalinas puede funcionar como una rejilla de difracción para ondas con longitudes de onda del orden de la separación de los átomos (del orden de angstroms). Esta longitud de onda es la correspondiente a los rayos X (0.5 a 2.5 Å) y la energía correspondiente es de 6-17 keV.

Un modelo sencillo para explicar esta técnica fue propuesto por W. L. Bragg [76]. Este modelo consiste en suponer que las ondas monocromáticas incidentes son reflejadas especularmente por los planos paralelos sucesivos de los átomos del cristal, donde cada plano refleja sólo una pequeña fracción de la radiación incidente. Los haces difractados podrán verse sólo cuando las reflexiones en planos paralelos interfieran constructivamente (Figura 63). La ley de Bragg se describe mediante la siguiente ecuación.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (56)$$

donde n es un número entero que hace referencia al orden de difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente, d es la distancia entre los planos atómicos y θ es el ángulo de incidencia de la radiación. Es necesario mencionar que la ecuación 56 no toma en cuenta la variación en la dirección de propagación de la onda, cuando ésta

pasa de un medio a otro, lo cual provocaría que el espacio que realmente recorre sea un poco diferente de $2d\text{sen}\theta$.

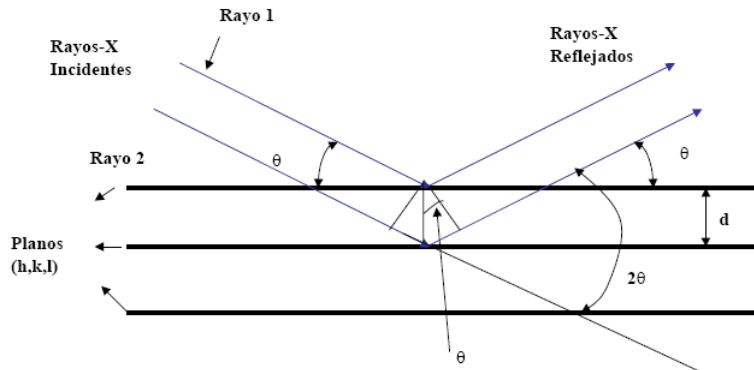


Figura 63. Esquema de difracción de rayos X producida por un cristal, donde d es el espaciado interplanar de los planos cristalinos hkl y θ es el ángulo de difracción.

Por otro lado, los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño del cristal del material D en Å a partir de la ecuación de Scherrer [77]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (57)$$

donde k es una constante (relativa a la forma de los cristales) y β es la anchura de la semialtura de cada pico de difracción medida en radianes.

Dentro de las aplicaciones de la técnica de XRD se pueden destacar las siguientes

- Identificación de fases cristalinas y su composición química
- Determinación de orientación preferente
- Determinación de tensiones y tamaño de cristal
- Determinación del espesor de la película

1.3. Microscopia electrónica de barrido SEM

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos. Es una técnica no destructiva, ya que genera información sobre la morfología y composición del material analizado.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre la muestra y mediante un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción [78]. Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, varios fenómenos como la reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, emisión de electrones secundarios y rayos X tienen lugar (Figura 64).

Por otro lado, las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV. En este contexto, un mayor poder de penetración se obtiene cuando se aplica un mayor voltaje al haz, obteniéndose de esta manera la información de un área mayor de la muestra. En cuanto a la resolución, esta depende de distintos factores como el tamaño de haz de electrones, la cantidad de electrones secundarios o retrodispersados y de la relación señal/ruido.

En cuanto a la señal de electrones retrodispersados, su principal utilidad reside en que su emisión depende fuertemente del número atómico de los elementos contenidos en la muestra. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se muestran con distinta intensidad aunque no exista diferencia topográfica entre ellas. Las zonas con elementos de menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen elementos con mayor número atómico.

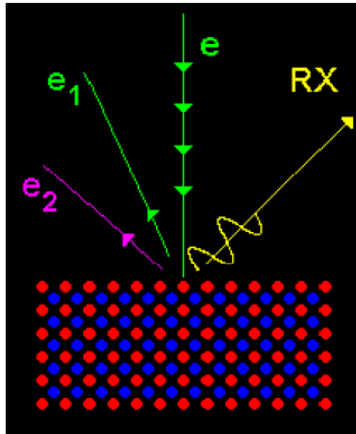


Figura 64. Señales emitidas por un material bombardeado con un haz de electrones e . e_1 son los electrones del haz primario o reflejados en la muestra, e_2 son los electrones arrancados a los átomos de la muestra por la acción de bombardeo del haz primario

1.3.1 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Cuando sobre una muestra inciden electrones de energía apropiada se producen rayos X, cuya energía y abundancia relativa dependen de su composición. Este fenómeno se usa para analizar el contenido elemental de una muestra sólida (en un rango de una a cientos de micras cúbicas) y se le conoce como microanálisis [79].

El dispositivo de microanálisis está acoplado al microscopio electrónico y permite la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de los elementos químicos de la muestra. El principio que describe la técnica es el siguiente: cuando un electrón es arrancado de una capa electrónica interna, por efecto de la interacción de un haz de electrones de alta energía, el resultado es un ión en un estado excitado. A causa de los procesos de relajación, el ión excitado cede energía para volver a su estado normal o fundamental. El proceso más probable, en la mayoría de los casos, es una serie de transformaciones que tienen como resultado que un electrón de otra capa superior caiga a la vacante de la capa interna. Cada caída está asociada a la pérdida de una determinada cantidad de energía que es la diferencia de energía entre los dos niveles electrónicos implicados en el proceso. Esta energía se pone de manifiesto en forma de

Rayos X. La energía de la radiación es la emisión característica del elemento químico del que proviene.

Un espectro de EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X han sido recibidos. Cada uno de estos picos es único a un átomo, y por lo tanto corresponde a un solo elemento, es decir, el pico de un espectro corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas (picos con energías apropiadas) dan información sobre la composición cualitativa de la muestra.

1.4. Perfilometría

Es una técnica que permite medir espesores de películas, los cambios más comunes son de 200 Å a 65 µm, así como la rugosidad, que es una medición a pequeña escala de la variaciones en la altura de una superficie física, la resolución horizontal depende del radio de la punta.

La punta recorre la superficie de la muestra aplicando sobre ella una fuerza constante (la longitud de barrido y la magnitud de la fuerza dependen de las características de la muestra). La punta está conectada a un sistema de medición que grafica los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra. (Figura 65)



Figura 65. Esquema del perfilómetro

REFERENCIAS

1. R.J. Candal, S.A. Bilmes y M.A. Blesa, *Semiconductores con Actividad Fotocatalítica*, 2da Ed, CYTED, Madrid, 2004, 79
2. J. Koryta, J. Duorak, L Kavan Wiley, *Principles of Electrochemistry*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 1993, 87
3. J. Bard y L. Faulkner, *Electroquimical methods*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, New York, 2001, p. 398, 746
4. D. Jiang, Tesis Doctoral, *Studies of Photocatalytic Processes at Nanoporous TiO₂ Film Electrodes by Photoelectrochemical Techniques and Development of a Novel Methodology for rapid determination of chemical oxygen demand*, Griffith University. Griffith (2004)
5. *Handbook of electrochemistry*, 1st ed, ELSEVIER, New Mexico, 2007, 329
6. J. O'M. Bockris y A.K.N. Reddy, *Electroquímica Moderna*, Vol. 2, Reverte, España, 1980, 850-856
7. Y. Xu y M. Schoonen, *American Mineralogist* **85** (2000) 543
8. M. Grätzel, *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer*, CRC Press, Inc. Florida, 1987, 107
9. L. Kavan y M. Grätzel, *Electrochemica Acta* **40** (1995) 643
10. N. Alonso-Vante, *Electroquímica y Electrocatálisis Vol. 1b*, Libro.Net, Buenos Aires, 2003, 20-24
11. W.J. Albery y P.N Bartlett, *J Electrochem. Soc.* **131** (1984) 315
12. M. Lira, *Avance y perspectiva* **10** (2001) 39
13. Y.G. Zhang, L.L. Ma y Y. Yu, *Enviromental Science and Technology* **41** (2007) 6264
14. W. Siripala, A. Ivanovskaya, T. F. Jaramillo, S. Baeck y E. W. McFarland, *Solar Energy and Solar Cells* **77** (2003) 229
15. K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G. Paul y T. Sakurai, *Solar Energy* **80** (2006) 715
16. Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang y Li. Lialin, *Materials Letters* **59** (2005) 434
17. J.Y. Xiang, J.P. Tu, Y.Z. Huang y Y.Z Yang, *J Solid State Electrochem* **12** (2008) 941
18. P.E. Jongh, D. Vanmaekelbergh y J.J Kelly, *Journal of The Electrochemical Society*, **147** (2000) 486

19. R. Garuthara y W. Siripala, *Journal of Luminescence* **121** (2006) 173
20. C.J. Engel, T.A. Polson, J.R. Spado, J.M. Bell y Fillinger, A. *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2008) F37-F42
21. M. Okuya, K. Nakade, D. Osa, T. Nakano, G. Kumara y S. Kaneko, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **164** (2004) 167
22. M. Valtierra, J. Ortiz, P. Bosch, J. de los Reyes y V. Lara, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* **2** (2003) 69
23. A. Herrera, Tesis de Maestría, Crecimiento y Caracterización de Películas Delgadas Ferroeléctricas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ por la Técnica de Sputtering, IPN, Altamira, (2005)
24. J. Pardilla, Tesis Doctoral, “*Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*”, Universidad de Alicante, Alicante (2007)
25. Y. Xhou, y J. Switzer, *Mat Res Innovat* **2** (1998) 22
26. E. Ko, J. Choi, K. Okamoto, Y. Tak y J. Lee, *Chem Phys chem* **7** (2006) 1505
27. A-L. Daltin, A. Addad y J-P. Chopart, *Journal of Crystal Growth* **282** (2005) 414
28. T. Mahalingam, J. Chitra, C. Velumani y P. Sebastian, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **88** (2005) 209
29. K. Jayathileke, W. Siripala y J. Jayanetti, *Proceedings of the Technical Sessions*, **23** (2007) 55
30. W. Shang, X. Shi, X. Zhang, C. Ma y C. Wang, *Applied Physics A* **87** (2007) 129
31. C. A. N. Fernando, P.H.C. de Silva, S. K. Wethasinha, I.M. Dharmadasa, T. Delsol y M.C. Simmonds, *Renewable Energy* **26** (2002) 521
32. J. Büdiené, P. Kalinauskas y A. Survila, *Chemija* **17** (2006) 7
33. W. Siripala y J. Jayakody, *Solar Energy Materials*, **14** (1986) 23
34. P. Jongh, D. Vanmaekelbergh y J. Kelly, *Chem. Mater* **11** (1999) 3512
35. H. Solache-Carranco, J. Juárez-Díaz, J. Martínez-Juárez y R. Peña-Sierra *Revista Mexicana de Física* **55** (2009) 393
36. J. Bloem, V. Houven van Oordt y F. Kröger, *Physica* **22** (1956) 1254
37. W. Siripala et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* **77** (2003) 229
38. J.M. Costa, “*Fundamentos de Electrónica. Cinética Electroquímica y sus Aplicaciones*”, Alhambra Universidad, Madrid, 1981, 14
39. M. Martinelli, P. Froimowicz, M. Calderón y M. Strumia, *Revista Iberoamericana de Polímeros* **4** (2003)

40. B. Klajnert y M. Bryszewska, *Acta Biochimica Polonica* **48** (2001) 199
41. Z. Quiang, Z. Wang, Q. Rong, Z. Guo, H. Chang, Y. Fu y Y. Pu, *Chinese Chemical Letters* **13** (2002) 491
42. E. Bustos, J. Manríquez, G. Orozco y L.A. Godínez, *Langmuir* **21** (2005) 3013
43. M. Ottaviani, S. Bossmann, N. Turro y D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 661
44. L. Balogh y D.J. Tomalia *Am. Chem. Soc.* **120** (1998)
45. M. Diallo, L. Balogh, A. Shafagati, J. Johnson, W. Goddard y D. Tomalia, *Environmental Science & Technology*, **33** (1999) 820
46. H. Abdullah y C. Sorrell, *Journal of the Australian Ceramic Society* **44** (2008) 12
47. A. Muñoz, Tesis Doctoral, *Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodología en Química Verde*, Universidad Autónoma de Barcelona, Bellaterra, (2003)
48. J. Manriquez, Tesis Doctoral, *Diseño y Construcción de Dispositivos Fotocapacitivos y Fotovoltaicos con Base en Materiales Dendríticos y Metalmacrocomplejos de Terpiridina Rutenio (II)*, CIDETEQ, Querétaro, (2007)
49. J. Manríquez y L.A. Godínez, *Thin Solid Films* **515** (2007) 3402
50. H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. Ahn, S. Kim, D. Kim y S. Fukusumi, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9132
51. W. Siripala, L.D. Perera, K.T. De Silva, J.K. Jayanetti y I.M. Dharmadasa, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **44** (1996) 251
52. J.O'M. Bockris, A.K.N Reddy, "*Electroquímica Moderna*", Vol 1, Reverte S.A, Barcelona, 1979, Cap. 3, p. 183
53. J.E. Huheey, "*Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactividad*", 2ª ed, Harla, México D.F, 1981, Cap. 3, p. 55
54. A. J. Bard, "*Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*", Vol. II, Marcel Dekker, New York, 1974, Cap 5 y 6
55. E. Bustos-Bustos, M.G. García-Jiménez, B.R. Díaz-Sánchez, E. Juaristi, T.W. Chapman y L.A. Godínez, *Talanta* **72** (2007) 1586
56. J. Manríquez, E. Juaristi, O. Muñoz-Muñiz y L.A. Godínez, *Langmuir* **19** (2003) 7315.
57. U. López-García, C. Frontana, J. Manríquez y L. Godínez, *Electrochemical and Solid State Letters* **13** (2010) P7
58. R. Memming, "Semiconductor Electrochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, Ch.2

59. F. Posso, *Geoenseñanza* **7** (2002) 54
60. R.M. Dell y D.A.J Rand, *Understanding Batteries*, RSC Paperbacks, Cambridge, 2001, 1
61. J. Morales, L. Sanchez, S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás y J. Barrado, *Electrochemical and Solid-State Letters* **8** (2005) A159
62. V. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, Moscow, 2006, 343
63. J. García, *Acumuladores Electroquímicos*, McGraw-Hill, Madrid, 1994, 3
64. C. Brett y M. Brett, *Electrochemistry*, Bookcraft, Portugal, 1994, 367
65. Y. Martínez y R. Hernández, *Electroquímica: Energía y Ambiente*, Smart Service C.A., Venezuela, 2004, 37
66. S.G.Bratsch, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, **18** (1989) 1.
67. J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, J.R Ramos-Barrado y M. Sánchez, *Electrochimica Acta* **49** (2004) 4589
68. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M Tarascon, *Nature* **407** (2000) 496
69. J. Nordmann, *Análisis Cualitativo y Química Inorgánica*, CECSA, México D.F., 1968, A.18.
70. F.Fabregat-Santiago, G.García-Belmonte, J.Bisquert, P.Bogdanoff, A.Zaban, *J.Electrochem.Soc.*, **150** (2003) E293
71. C.-J. Zhong, N.T. Woods, G.B. Dawson, M.D. Porter, *Electrochemistry Communications*, **1** (1999) 17.
72. H. Park, E. Bae, J.-J. Lee, J. Park, W. Choi, *J. Phys. Chem.*, **110** (2006) 8740.
73. Y. Li, B. Tan y Y. Wu, *Nano Letters* **8** (2008) 265
74. B. Lenis, J. Ramirez, E. Kaul, W. Lopera, J. Guimpel, M. Gómez, *Revista Colombiana de Física*, **40** (2008) 74
75. J. Hernández, Tesis doctoral, "Caracterización electroquímica de nanopartículas de Oro. Relación entre la forma tridimensional de la partícula y su orientación superficial", Universidad de Alicante, Alicante (2008)
76. L. Pérez-Arrieta y C. Tabares-Muñoz, *Revista Mexicana de Física*, **50 (2)** (2004) 96
77. H. Araki, *The Rigaku Journal*, **6** (1989) 34
78. J. Ojeda, *Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología*, Gráficas Calima, Santander, 1997, p. 23

79 J. Rivière y S. Myhra, *Surface and Interface Analysis*, 2nd Ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, p. 170