

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE INTERFASES DIÓXIDO DE
TITANIO - ELECTROLITO**

Estados Superficiales y sus Implicaciones

Presentado por: Wilmer Madriz Rito

Tutores: Dr. Ronald Vargas

Dr. Jose Daniel Martínez

Caracas, Enero 2017

Yo Profesor(a) Dr. José Daniel Martínez, Investigador del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor Dr. Ronald Vargas, Investigador del Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE INTERFASES DIÓXIDO DE
TITANIO – ELECTROLITO**

Estados Superficiales y sus Implicaciones

Que presenta el Br. Wilmer Antonio Madriz Rito, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Electroquímica de la Universidad Simón Bolívar y en el Centro de Microscopia Electrónica de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2015 y 2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 19 de Enero de 2017



Dr. Ronald Vargas



Dr. José Daniel Martínez

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "PROPIEDADES FOTOELECTROQUÍMICAS DE INTERFASES DIÓXIDO DE TITANIO – ELECTROLITO, Estados superficiales y sus implicaciones", presentado por el Br. Wilmer Antonio Madriz Rito, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dr. Ronald Vargas



Dr. José Daniel Martínez



Dra. Mary Carmen Bullón



Dr. Vincent Piscitelli

RESUMEN

Esta investigación se enfocó en evaluar la transferencia de carga considerando la presencia de estados superficiales y sus implicaciones en la cinética de una reacción fotocatalítica controlada por el paso de reducción. Para ello, se evaluó la oxidación de agua (paso rápido) para la generación de sobre películas delgadas de TiO_2 sintetizadas por anodización a altos campos. La caracterización electroquímica y microscópica de los electrodos permitió evidenciar una alta densidad de estados superficiales; estas superficies fueron inmersas e irradiadas en soluciones acuosas en presencia de una especie atrapa-radical y diferentes especiesceptoras de electrones (paso lento modulado por el potencial redox del aceptor), posteriormente, se siguió la generación de H_2O_2 mediante espectrofotometría UV-visible considerando la disminución de absorbancia de una especie atrapa-radicales. Se obtuvieron las constantes cinéticas considerando un proceso de *pseudo* primer orden, las mismas se correlacionaron exponencialmente con la fuerza impulsora para el proceso de reducción (diferencia entre el potencial redox del aceptor y el potencial de banda de conducción). En este sentido, entre los aportes de esta investigación destaca la descripción cinética para reacciones fotocatalíticas controladas por el paso de reducción, resultando esta congruente con los resultados obtenidos, donde la constante de transferencia para la reacción estudiada se incrementó al aumentar el potencial redox de la especie aceptoras de electrones.

Palabras claves: Foelectroquímica, Estados superficiales, Capacitancia química.

AGRADECIMIENTO

Ha llegado el final de mi ruta hacia el comienzo de otra, la puesta del sol es indetenible como indetenible es un nuevo amanecer. Dos bocanadas de aire y una pausa son necesarias para enumerar o describir las experiencias que marcaron mi vida en estos años, que vistos desde esta esquina se diluyen en una conversa de minutos. ¿Qué rápida es la marcha del tiempo no? junto con la luz, de las cosas más rápidas sobre las que tengo conocimiento de su existencia. Para seguir hablando sobre caminos y senderos, hay rutas que no son, ni pueden ser transitadas en ausencia de compañía, una cuestión curiosa del hombre y su noción de libertad en la individualidad; cuando en esencia la individualidad es un hecho y una certeza colectiva puesto que somos acero de más de un elemento, entonces es claro que agradecer no es solo un acto de simple beneplácito, agradecer es acto de toda razón, de toda cordura, de toda ambición a lo nuevo; reconociendo quienes somos.

Por eso quiero tomarme parte de estas palabras para agradecer, que es distinto a dar gracias. Con mi madre y mi padre agradecido infinitamente por ser mucho más que mis progenitores, sino por ser faro guía en noches oscuras y voz sabia en los días más claros, agradezco su paciencia amorosa y consejo oportuno; así como por tener más confianza en mí de la que yo mismo me tengo, como dije la libertad y la búsqueda de verdad en ella es un acto que en última instancia es colectivo. Agradezco de forma especial al cuerpo de profesores pertenecientes al laboratorio de fisicoquímica de la Universidad Simón Bolívar: Dr. Benjamín Scharifker, Dr. Jorge Mostany, Dr. Ronald Vargas, Dra. Lorean Madriz y Dr. Carlos Borrás por su entrega y pasión, que resulta contagiosa en un ambiente de trabajo consagrado los viernes de cada semana. Agradezco particularmente al profesor Carlos Borrás por darme la cola la mayoría de esos viernes. Y por último, pero sin dejar de ser meritorio, a la Dra. María Lorena Araujo y al personal la Dirección de la Escuela de Química mi gratitud por su apoyo y compromiso.

ÍNDICE

GLOSARIO DE TÉRMINOS	1
INTRODUCCIÓN	6
MARCO TEORICO	17
Descripción de la interfase semiconductor – electrolito	17
Unión Metal/Semiconductor: Flexión inducida de Bandas $V_{(BB)}$	17
Sobre la transferencia de carga	19
Comportamiento capacitivo en sistemas nanométricos (Capacitancia química) ...	22
Aspectos generales y desafíos en la descripción cinética de sistemas fotocatalíticos.....	26
Parámetros de Arrhenius y Principios de la Teoría de Eyring	35
METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	38
Técnicas instrumentales empleadas.....	39
Voltametría Cíclica	39
Cronoamperometría y Coulombimetría.....	40
Espectrofotometría UV-Visible.....	41
1 Síntesis de películas de dióxido de titanio por anodización a altos campo	42
Evaluación del crecimiento a altos campos del óxido de titanio sobre titanio metálico como sustrato.....	42
1.3 Síntesis cronoamperométrica de películas de dióxido de titanio	44
Caracterización física de las películas de dióxido de titanio.....	44
2 Caracterización electroquímica de películas de Dióxido de Titanio	44
2.1 Voltametrías en oscuridad	44
3 Determinación de la constante de transferencia electrónica para sistemas fotocatalíticos.....	45
Aspectos a considerar:.....	47
RESULTADOS Y DISCUSIONES	48
Comportamiento capacitivo de películas semiconductoras.....	54
Sobre la transferencia electrónica en sistemas fotocatalíticos	61

CONCLUSIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	73
APÉNDICE A	81
Capacitancia química y sus implicaciones	81
APÉNDICE B	86
Cálculo de Número de portadores en estado estacionario.....	86
APÉNDICE C	89
De la Anodización a altos campos y su pertinencia en la síntesis de Óxidos semiconductores sobre metales	89
Metales Válvulas	89
Fenómenos de rompimientos de la película dieléctrica	94
Aspectos reportados sobre síntesis por anodización a altos campos.....	95
APÉNDICE D	100

GLOSARIO DE TÉRMINOS

A: Área del electrodo.

a: Distancia interplanar recorrida por el ion entre dos secciones transversales del óxido.

α : Coeficiente de transferencia electrónica y z la carga el ion transferido.

α_0 : Coeficiente de absorción de radiación para un semiconductor.

A': Parámetro relacionado con la estructura del material.

A_{re} : Factor preexponencial de Arrhenius.

ΔG^\ddagger : Entropía para el complejo activado de Eyring.

ΔG^\ddagger : Energía libre del complejo activado de Eyring.

ΔH^\ddagger : Entalpía del complejo activado de Eyring.

ΔE : Intervalo de energía correspondiente al nivel de Fermi.

β : parámetro dependiente de la naturaleza del semiconductor.

β_n y ϵ_n : Constante de velocidad para la entrada y salida de elementos de carga de un estado superficial, respectivamente.

C: Capacitancia de condensador de placas paralelas.

C_{sc} : Capacitancia diferencial del semiconductor.

C_H : Capacitancia de capa de Helmholtz.

C(t): Concentración de la sustancia orgánica a un tiempo t.

C_{solid} : Capacitancia del solido semiconductor.

C_{re} : Concentración de la especie aceptora de electrones.

C_{RH_2} : La concentración de la especie a oxidar RH_2 , en el en el caso estudiado la RNO.

: Distancia entre placas de un condensador de placas paralelas.

DOS: Densidad de estados.

ϵ_0 : Permitividad eléctrica en el vacío.

ϵ_s : Constante dieléctrica del semiconductor.

e : Carga eléctrica del electrón.

: Campo aplicado a un semiconductor.

E_{sc} : Potencial aplicado al semiconductor.

E_{fp} : Potencial de banda plana.

E_g : Energía de banda de un semiconductor.

E_{CB} : Potencial de la banda de conducción.

E_F : Potencial de nivel de Fermi del Aceptor.

E_a : Energía de activación.

: La función de distribución de probabilidad.

f_0 : Probabilidad de ocupación a tiempo cero.

F : Constante de Faraday.

: Función matemática correspondiente a la densidad de estados.

: Energía de un fotón.

: Constante de Plank.

i : Corriente.

i_0 : corriente de intercambio.

j_n : Densidad de corriente en condición de potencial cero.

k_s : Constante de velocidad para la transferencia de carga entre un estado superficial y el electrolito.

k_{ET} : Constante de transferencia electrónica.

K_{Eyring} : Constante de equilibrio del complejo activado Eyring.

k_{obs} : Constante de velocidad de la reacción superficial.

K_{abs} : Constante para la excitación de sitios activos S.

k_d : Constante cinética de primer orden.

K_B : Constante de Boltzmann.

k_r : Constante cinética de segundo orden para la reacción de un sitio activo excitado (S^*) con moléculas de reactantes [M].

K_{an} : Constante de equilibrio absorción – desorción.

k_1 : La constante de reducción en condición estacionaria, para una especie aceptora.

k_3 : La constante de oxidación de la especie RH_2 en estado estacionario.

L: Longitud de un semiconductor.

N_D : Número de portadores de carga.

N_A : Número de Avogadro.

$N(E)$: El número de partículas por unidad de volumen en función de la energía.

N_t : portadores totales disponibles en la banda de conducción.

n: número de portadores.

n_0 : Número de portadores en condición de equilibrio-térmico.

n_{s0} : Concentración de portadores en el equilibrio.

n_x : Número de moles del ion por unidad de área que atraviesan en un plano n_x del óxido.

p : Probabilidad de que un ion viaje a través de dos secciones transversales en un óxido semiconductor separadas por una distancia (a).

p_0 : Concentración de huecos (portadores minoritarios) en estado estacionario.

r : Velocidad global inicial de una reacción.

S^* : Sitios activos excitados.

S : Sitios activos en estado fundamental.

s : Velocidad de barrido en la Voltametría.

T : Temperatura.

t : Tiempo.

U : Caída de potencial en el interior de una película semiconductor.

U_0 : Potencial de equilibrio para la formación de TiO_2 .

V_ϵ^{peak} : Potencial de pico en la voltametría cíclica.

W : Energía de activación para el transporte iónico en el interior del óxido.

W_s : Región de carga espacial.

X_n : Representa la afinidad electrónica.

ν : Frecuencia de oscilación del ion en el continuo de la red cristalina del óxido en cuestión.

ϕ : Potencial electrostático.

: Potencial químico.

Φ : Eficiencia Cuántica.

φ_m : Función trabajo del metal.

φ_s : Función trabajo del semiconductor.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades de los materiales ha sido posible por el aporte conjunto de la física y química en la ciencia de los materiales, esta línea de estudio tiene precedentes representativos desde la contribución de la teoría cuántica de los calores específicos propuesta por Albert Einstein en 1907 [1], seguida por los estudios de Laue en 1912 acerca de la constitución de los materiales mediante análisis de rayos X; los cuales estaban orientados a constituir una descripción del comportamiento de la materia en función de sus cualidades atómicas y de conjunto, haciendo posible predecir teóricamente parámetros tan importantes como la capacidad calorífica y conductividad eléctrica.

Sin embargo, el estudio de las propiedades de conjunto representa una interpretación parcial de las propiedades observables macroscópicamente en los materiales, existiendo fenómenos que escapan a dichas interpretaciones, tales como, el debilitamiento estructural por acción del medio y el papel de la superficie en fenómenos químicos. En ese sentido dichos fenómenos solo pueden explicarse en función de las propiedades superficiales a escala atómica y molecular de dichos materiales.

Por otra parte, los semiconductores son materiales que difieren en su comportamiento frente a la conducción electrónica en relación a los metales, en estos los átomos se encuentran en un arreglo de forma que los niveles de energía de los orbitales ocupados y desocupados forman regiones de densidad electrónica conocidas como banda de conducción y banda de valencia respectivamente. La cercanía de estos orbitales ocupados y desocupados permite considerar a la banda de valencia y conducción como continuos de energía; configuración que implica un flujo de electrones restringido en una región energética, conocida como brecha de banda o *Band-Gap*; es decir, los portadores de carga deben vencer una cierta barrera; por lo que resulta necesario el suministro de una energía mínima, bien sea esta de naturaleza eléctrica, calórica o lumínica para promover la conducción [2]. En consecuencia el estudio y entendimiento de sistemas donde los semiconductores

delimitan una interfase semiconductor-electrólito amerita un abordaje no solo desde el punto de vista de la física del estado sólido, sino también desde el punto de vista de la electroquímica de superficies. Al presente, estos conocimientos representan la base del funcionamiento de numerosas tecnologías, incluyendo las relacionadas con la microelectrónica, fotónica, sensores, tratamiento de pasivos ambientales y nuevas energías limpias como celdas de combustibles fotocatalíticas, celdas solares y supercapacitores [2,3].

Por otra parte, la Biodegradación de contaminantes es por lo general un proceso lento y complejo en términos cinéticos, y los protocolos convencionales resultan ineficientes para el tratamiento de compuestos altamente recalcitrantes, en respuesta a ello ha emergido la fotocatalisis mediante el uso de semiconductores como una tecnología prometedora para la descomposición de compuestos orgánicos de dicha categoría, en este tipo de procesos la energía lumínica es transformada en energía química; la cual es utilizada en reacciones de óxido-reducción, que permiten degradar la materia orgánica [4,5,6].

Ahora bien, cuando un fotón de energía $h\nu$, ésta sea igual o mayor a la correspondiente al *Band-Gap*, incide sobre un semiconductor se genera una deslocalización de carga en su banda de valencia; producto de esta deslocalización los portadores de carga adquieren la energía necesaria para ser promovidos a la banda de conducción dejando una deficiencia de electrones en la banda de valencia, dicha deficiencia, comúnmente conocida como hueco (h^+) posee el potencial redox apropiado para inducir la oxidación de especies adsorbidas en la Interfase, de igual forma los electrones, ahora ubicados en la banda de conducción, participan en procesos de reducción, completando así, el balance de carga en la interfase. Luego de la generación del par electrón-hueco por acción de la radiación con el contenido energético apropiado puede ocurrir la recombinación entre portadores, lo que constituye un fenómeno que limita la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea disipando la energía en forma de calor; en tanto su disminución representa un desafío en el diseño de este tipo de sistemas [4]. Un esquema general es presentado en la Figura (1).

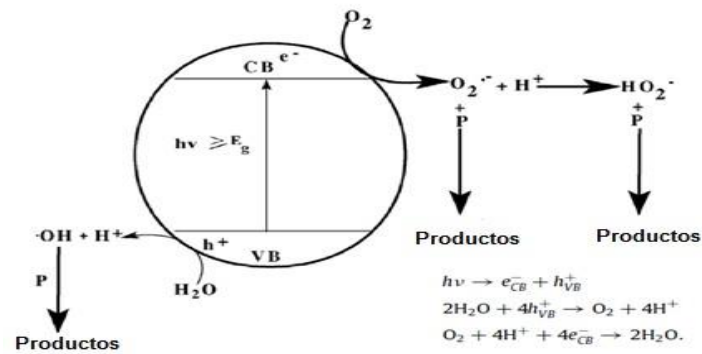


Figura 1 Esquema general de los procesos químicos involucrados en la fotocatalisis basada en semiconductores en medio acuoso [4].

Esto lleva a considerar que la óxido-reducción de especies en la Interfase sólo será posible:

- Si la separación energética del par electrón-hueco establece un valor de potencial para la banda de valencia más positivo que la especie que se oxidará, así como la banda de conducción un potencial más negativo que el de la especie que se reducirá (Figura 2).
- Si los fenómenos de recombinación no limitan totalmente la disponibilidad de electrones y huecos en la interfase.

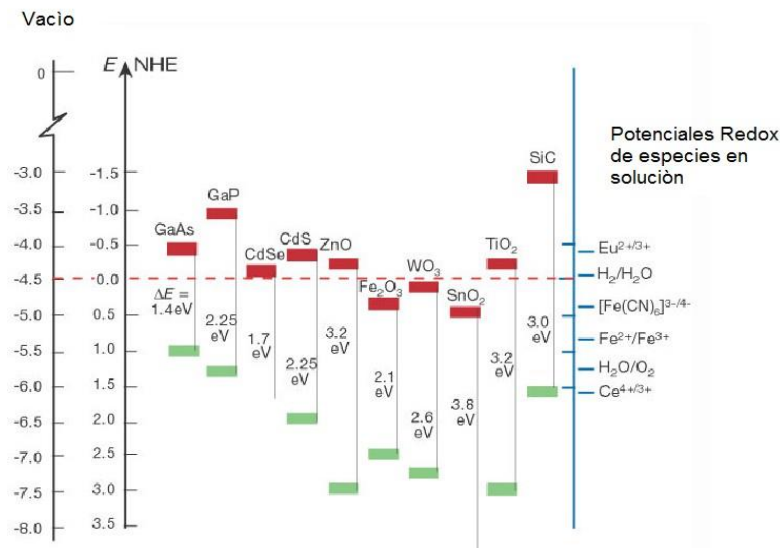


Figura 2 Distribución relativa de las brechas de banda de varios semiconductores respecto al vacío y un electrodo normal de hidrógeno (NHE): Potenciales redox de diferentes especies [3]. U₀

Cuando un semiconductor es sumergido en un electrólito, la orientación de iones (o del solvente) hacia las inmediaciones de la superficie (constituyendo lo que se conoce como la capa de Helmholtz seguida de la capa difusa de Gouy-Chapman), origina una deslocalización de la densidad de carga o de huecos en la interfase del semiconductor, hecho que promueve un perfil de potencial, así como una distribución de carga que se extiende hasta una longitud (W_s) conocida como la región de carga espacial [3]. La distribución de potencial eléctrico en dicha región interfacial ($0 \leq x \leq W_s$) está relacionada con la densidad de portadores mediante una expresión que deriva de la ecuación de Poisson (caso unidimensional) [3]:

$$\text{---} \quad (1)$$

Donde e es la carga del electrón, número de portadores de carga y constante dieléctrica del semiconductor.

La importancia de esta región y su relación con las dimensiones macroscópicas del semiconductor radica en el hecho que son los portadores de carga contenidos en ésta, los que se encuentran disponibles para promover reacciones de óxido-reducción en la interfase [3] (Figura 3).

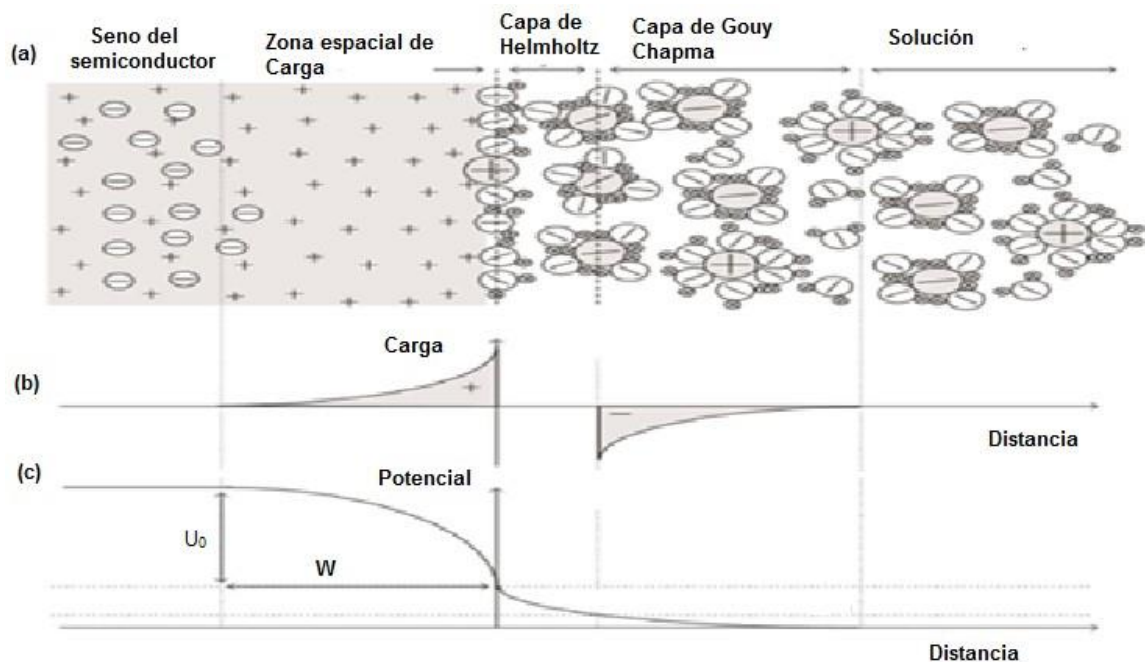


Figura 3 (a) Esquema de la distribución de carga en la interfase electrólito-semiconductor. (b) Perfil de distribución de cargas en la región de carga espacial y en la capa de Gouy-Chapman (c) Doblaje de bandas en la región de carga espacial [3].

En este sentido resulta apropiado considerar la asistencia a sistemas fotocatalíticos contenidos en circuitos electroquímicos, mediante la aplicación de un campo eléctrico [7]. Al someter este sistema a un determinado potencial es posible controlar la población de portadores en la banda de conducción, y huecos en el caso de la banda de valencia (semiconductor tipo-n), incrementando la energía que separa al par electrón-hueco generado. Un campo eléctrico externo también implica cierto desdoblamiento de las bandas de valencia y conducción, producto de una variación en la distribución de densidad de carga en la región de carga espacial [8], hecho que conduce a ampliar la ventana de potenciales redox en la cual el semiconductor puede inducir reacciones superficiales. Otro fenómeno importante que disminuye la eficiencia de la fotocatalisis es la posibilidad de que los portadores o huecos difundan hacia el seno del semiconductor donde aumenta la probabilidad de recombinación. En presencia de un campo eléctrico externo, tal fenómeno se ve mitigado ya que se favorece la migración hacia la superficie [8].

Lo comentado anteriormente, deja en evidencia que los fenómenos de transferencia de carga, tienen gran influencia en el desempeño de reacciones fotocatalíticas, y que es posible aumentar la eficiencia de dichos procesos mediante la aplicación de una condición eléctrica apropiada, ahora bien, este hecho hace que sea propicio una caracterización electroquímica de la interfase electrolito-semiconductor, a fin de obtener parámetros que permitan evaluar el desempeño de dichos sistemas, para así diseñar estrategias que permitan su optimización.

En electroquímica existen diferentes modelos que permiten describir los fenómenos que tienen origen en la interfase, en el caso cuando se tiene como electrodo a un material semiconductor, al estudiar la variación del inverso de la capacitancia al cuadrado en función del potencial aplicado, se presenta una zona lineal que según las descripciones del modelo de Mott – Schottky (ecuación 2) [3], permite calcular el número de portadores de carga (en una condición de equilibrio térmico), así como el potencial de banda plana. Físicamente el potencial de banda plana describe la condición, en la cual no hay distribución de carga en la unión metal – semiconductor - electrolito, por tanto no hay campo eléctrico capaz de polarizar, producto de un

aumento de la probabilidad de recombinación. Resultando valido, en algunos casos, considerar el potencial de banda plana como el potencial de la banda de conducción en el caso de semiconductores tipo n; despreciando el desdoblamiento [3].

$$/ \quad \text{---} * (\quad) \quad \text{---} + \quad (2)$$

Donde C_{sc} es la Capacitancia diferencial del semiconductor, E_{fp} el potencial de banda plana, k constante de boltzmann y T la temperatura.

La absorción de luz como se ha mencionado, viene acompañada de la transición electrónica de un portador de carga de la banda de valencia a la banda conducción (par electrón hueco foto-generado), esta transición es directa en el caso que la estructura del cristal del semiconductor sea tal que permita la conservación del momento del electrón, sin que sean significativas las contribuciones de origen térmico, siendo cuantificable con un parámetro conocido como coeficiente de absorción (α), el cual resulta proporcional a la frecuencia de radiación que incide en el material sólido ($1/\alpha$), esta es la explicación básica atribuida a Kubelka y a Munk [9]:

$$\text{` (} \quad \text{) } \text{ / } \quad (3)$$

Donde A' es un parámetro relacionado con la estructura del material, E la energía de la radiación incidente y E_g la brecha de banda del semiconductor.

Un parámetro importante entonces es el número de portadores fotogenerados que resulta posible coleccionar, en función de la intensidad de radiación, esta relación se conoce como rendimiento cuántico (Φ), que para una reacción fotocatalítica puede interpretarse como la magnitud con la que ocurre la reacción de interés en función de la intensidad de radiación suministrada. La transferencia electrónica de portadores entre la banda de valencia y la de conducción por acción de un fotón $h\nu$ acarrea la formación de un campo eléctrico en la interfase (zona espacial de carga), lo cual aumenta la disponibilidad de huecos (portadores minoritarios). Sin embargo, al generarse un gradiente en la concentración de portadores minoritarios (huecos, caso

semiconductor tipo-n) en la zona espacial de carga, en relación al seno del semiconductor; comienzan a ser significativos fenómenos de transporte, ver figura 4 [3]. Por consiguiente, existe una región (en términos de longitud al interior del semiconductor, conocida como L) donde la generación del par electrón-hueco será realmente eficiente, así pues, pares generados en longitudes mayores a la conocida longitud de Debye encontrarán inevitablemente la recombinación ($L_D = L + W$) (Figura 4). Entonces la eficiencia cuántica de una determinada interfase dependerá de L_D y la longitud de penetración de la radiación $1/\alpha$ [9].

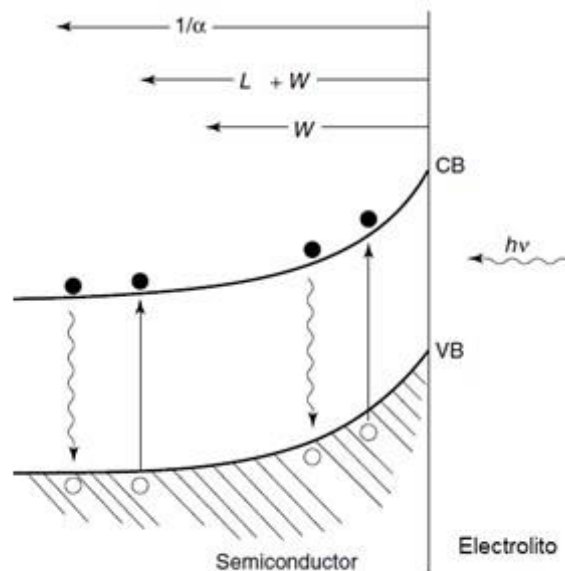


Figura 4. Fotogeneración de pares de electrón-hueco, tanto en el seno del semiconductor como en la zona espacial de carga. Regiones características: $1/\alpha$ y L_D [3].

Luego de coleccionar y cuantificar la fotocorriente generada en la interfase como función del potencial aplicado, la linealización de los datos según la ecuación de Gartner permite la obtención de los parámetros que determinan la transformación de energía luminosa a energía eléctrica, en una gráfica del logaritmo del complemento de la eficiencia cuántica (magnitud proporcional a la fotocorriente medida) en función de la

raíz cuadrada de la diferencia entre el potencial de banda plana y el potencial aplicado [3,10].

(4)

$$\left(\frac{\dots}{\dots} \right)$$

(5)

Donde Φ es la eficiencia cuántica, L longitud a la cual comienzan a ser significativos fenómenos de transporte una vez generado el par electrón–hueco en un semiconductor.

Autores han relacionado la eficiencia de sistemas fotoelectrocatalíticos con la existencia de estados superficiales [11,12, 14, 15]; es decir, regiones de energía que se encuentran disponibles entre la banda de valencia y la banda de conducción, las cuales podrían ser pobladas por portadores de carga. Independientemente de su origen la existencia de estas regiones de energía como una herramienta teórica, permite describir la distribución de carga observada en la región capacitiva para semiconductores a escala nanométrica, mediante voltametría cíclica [11,12,15]. Un tratamiento que considera estos aspectos en términos de un modelo cinético que permite describir la transferencia de carga al plantear la existencia de estados superficiales fue realizado por Bisquet y colaboradores [15], ver figura (5). El componente capacitivo en un semiconductor, según esta interpretación, no es del todo electrostático (como en el caso de metales), está también asociado al potencial químico de los portadores disponibles en la región de carga espacial, ya que la existencia de estados superficiales condiciona en si misma dicho potencial [16].

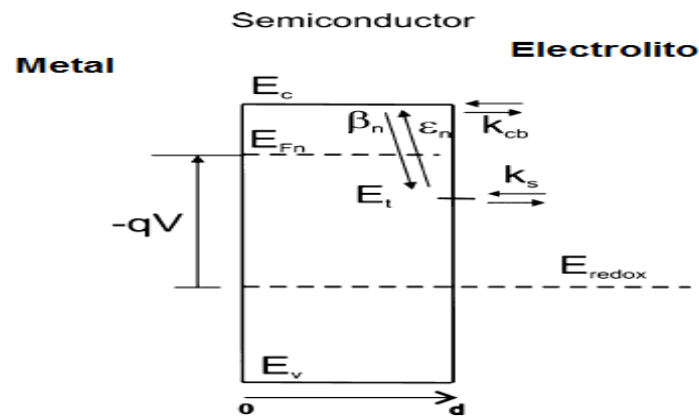


Figura 5. Esquema de procesos que tienen lugar en la interfase del semiconductor - electrolito. Siendo (d) el espesor de la capa semiconductor. Proceso de *trapping* de electrones de la banda de conducción (β_n), *detrapping* (ϵ_n) y la transferencia de carga de electrones en la interfase (k_s) y de la banda de conducción (K_{CB}). [15]

La Figura (5) esquematiza la dinámica de transferencia de carga en un semiconductor de espesor (d), entre la banda de conducción y un estado superficial, donde la transferencia de carga hacia el electrolito (para posteriormente poderse llevar a cabo la reacción superficial) está condicionada por la correlación entre la magnitud de ciertas constantes cinéticas relacionadas con la dinámica de intercambio de portadores entre la banda de conducción y dicho estado superficial, donde β_n y ϵ_n corresponden a la entrada y salida de elementos de carga, respectivamente; es decir, estados superficiales pueden estabilizar los portadores retrasando su subsecuente recombinación, o incrementar esta última aumentando el tiempo de vida de estos en la región de carga espacial. Razonamientos de este tipo constituyen herramientas en el diseño de protocolos que permiten la caracterización electroquímica de materiales semiconductores con potenciales aplicaciones en el campo de la fotoelectroquímica, en términos de su comportamiento en oscuridad.

En lo que respecta a la cinética química en fotocatalisis, un gran número de trabajos apuntan hacia considerar como el paso lento de la reacción, la adsorción del compuesto orgánico en la superficie del semiconductor seguida de su combinación

con radicales OH^\cdot provenientes de la descomposición del agua [17,18]; ya que se han hecho recurrentes interpretaciones entorno al modelo de Langmuir-Hishelwood, dado el ajuste satisfactorio de los datos experimentales disponibles a funciones hiperbólicas [19,20], sin embargo esto implica que los parámetros cinéticos derivados de este modelo pierdan significado físico cuando se extrapolan de un sistema a otro, es pertinente señalar que incluso reacciones que tienen lugar estrictamente en una sola fase conducen a expresiones cinéticas del tipo Langmuir-Hishelwood, como es el caso de reacciones enzimáticas del tipo Michaelis-Menten. En consecuencia, a pesar de que un determinado mecanismo permita describir el comportamiento de los datos cinéticos obtenidos experimentalmente para un sistema catalítico, esto no es una condición suficiente para concluir que tal mecanismo constituye la ruta de la reacción.

Estas inconsistencias son atribuibles al hecho que aún no se tiene certeza de las fuerzas termodinámicas y la naturaleza del estado de transición en reacciones fotocatalíticas, lo cual deriva en una descripción cinética incompleta. En consecuencia al considerar un sistema fotocatalítico, como un sistema cerrado donde la oxidación y reducción son procesos complementarios resulta razonable plantear la posibilidad de que el paso de reducción pueda controlar la cinética global de oxidación. En base a la evidencia arrojada por el estudio fotoelectroquímico de semiconductores con aplicaciones en el campo de fotocátalisis, se pone de manifiesto que en el caso de semiconductores nanométricos tienen lugar fenómenos de acumulación de portadores de carga en la región de carga espacial, dada la presencia de estados superficiales que median la transferencia de elementos de carga al electrolítico [15,21,22]; desde este punto de vista la cinética de una reacción fotocatalítica dependerá de dos factores: uno relacionado con parámetros cuantificables asociados a la naturaleza de la transferencia electrónica en el elemento semiconductor [15] y otro inherente a la naturaleza de la especie aceptora en solución [21]. Por tanto razonamientos cinéticos y termodinámicos que conduzca al acoplamiento de estos factores constituyen un desafío para una mejor descripción de los procesos en fotocátalisis heterogénea.

El titanio es un elemento ampliamente utilizado en la industria metalúrgica, naval, y médica, debido a que este confiere a ciertas aleaciones de metales, importantes propiedades en cuanto a resistencia mecánica, dureza y resistencia a la corrosión, asimismo sus óxidos son igualmente importantes ya que sirven de recubrimiento, dada su estabilidad frente a medios químicamente agresivos y con acidez o basicidad considerable [23,24]. En la última década las propiedades semiconductoras del TiO_2 (Dióxido de Titanio) han sido aprovechadas para su utilización en el emergente campo de la fotocatalisis, orientado específicamente al tratamiento de aguas contaminadas con compuestos recalcitrantes, como clorofenol, p-nitrofenol entre otros [25,26], la actividad fotocatalítica de este material está asociada a su fase cristalina, propiedades superficiales y a los métodos de síntesis empleados para su obtención [10,27].

MARCO TEÓRICO

- A continuación se abordarán los aspectos teóricos modernos sobre la interfase semiconductor – electrolito, se considerarán los siguientes tópicos:
- Descripción de la interfase semiconductor - electrolito.
 - Sobre lo relacionado con la transferencia de carga: Aspectos generales
 - Comportamiento capacitivo en semiconductores nanométricos: Modelo de la capacitancia química.
 - Aspectos fisicoquímicos y desafíos en el análisis cinético de sistemas fotocatalíticos.
 - Principios de la cinética química (ecuación de Arrhenius y ecuación de Eyring)
 - Los aspectos teóricos de la síntesis electroquímica de óxidos semiconductores por anodización a altos campos se discute en el Apéndice C

Esto con la finalidad de abarcar tópicos que permitan introducir una descripción fisicoquímica, para procesos de oxidación avanzada donde la cinética de la especie a oxidar sea rápida; de modo tal que la reducción, es decir la transferencia de carga a la especie aceptora de electrones, constituya el paso lento; esto considerando dicha transferencia condicionada por la presencia de estados superficiales.

Descripción de la interfase semiconductor – electrolito

Unión Metal/Semiconductor: Flexión inducida de Bandas $V_{(BB)}$

La figura (6) muestra un diagrama ideal de energía de bandas, correspondiente a la unión de un metal con un semiconductor tipo-n; cuando estos se encuentran en contacto, los electrones libres serán transferidos entre el metal y el semiconductor debido a la diferencia entre sus funciones trabajo (ϕ). En física del estado sólido la

función de trabajo, es la energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un sólido hasta un punto fuera de sus dimensiones; considerado en el infinito. Hecho que puede interpretarse como la energía requerida para mover un portador de carga desde el nivel de Fermi hasta el vacío [28].

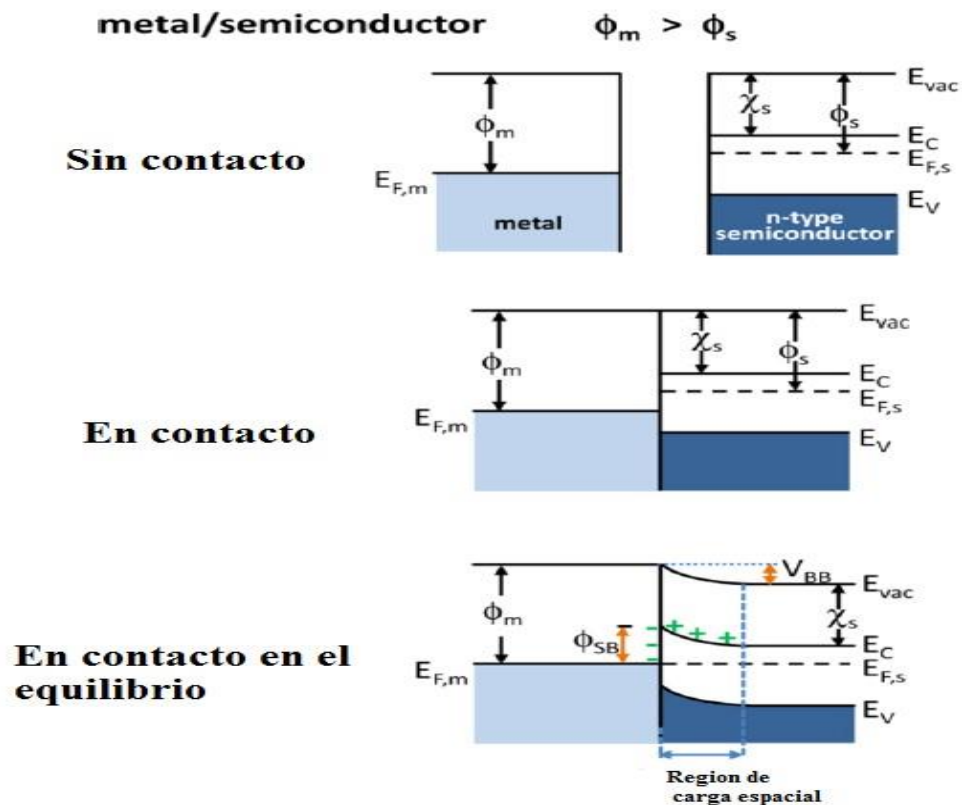


Figura 6 Esquema de la distribución de bandas en una unión metal/semiconductor tipo n [8].

Si la función trabajo del metal (ϕ_m) es mayor que la función trabajo del semiconductor (ϕ_s); tal como se muestra en la figura (6), los portadores de carga fluirán del semiconductor al metal, transferencia que transcurrirá hasta que el nivel de Fermi del metal ($E_{F,m}$) y el nivel de Fermi del semiconductor ($E_{F,s}$) estén alineados, es decir, alcanzado el equilibrio, es por ello que debido a una inducción electrostática se establecerá una doble capa de Helmholtz en la interfase metal/semiconductor donde el metal estará cargado negativamente y el semiconductor positivamente en las inmediaciones de su superficie [29,8]. En tal configuración, dada la baja concentración de electrones libres en el semiconductor,

el campo eléctrico generado en la interfase será insuficiente para compensar el exceso de portadores de cargas en la superficie del metal y con ello alcanzar la electroneutralidad; por tal motivo se genera una distribución de portadores de carga en el interior del semiconductor que se extiende espacialmente constituyendo lo que se conoce como región espacial de carga. De ahí que en la región espacial de carga, la energía de las bandas del semiconductor describa un perfil de potencial, por la acción del campo eléctrico establecido en la interfase metal/semiconductor, a tal fenómeno se le conoce como desdoblamiento o flexión de bandas V_{BB} [30,8].

Sobre la transferencia de carga

Comportamiento corriente - potencial

Para un semiconductor tipo-n en contacto con una fase electrolítica se alcanza una condición de equilibrio dinámico, que implica corrientes redox, exactamente balanceadas en dirección anódica y catódica, tal que la corriente neta es cero (Figura 7). La corriente neta puede expresarse en función de la diferencia entre el número de portadores en la condición de no equilibrio y el número de portadores en equilibrio tal como se evidencia en la ecuación 6 [31].

(6)

Donde k_{ET} es la constante de transferencia electrónica, C_{re} la concentración de la especie aceptora en el electrolito, n_{s0} concentración de portadores en el equilibrio, A es el área geométrica del electrodo.

Entonces, la dependencia del voltaje con la corriente, se manifiesta en función de la relación n/n_{s0} , siendo esta una medida del desplazamiento de la condición de equilibrio. Es importante destacar que la concentración de portadores en la condición de equilibrio (n_{s0}), no es la concentración de portadores mayoritarios en el seno del semiconductor sino la concentración de portadores en la región de carga espacial; puesto que, debido a la caída de potencial en ella, es en esta donde se encuentran

disponibles los portadores para su intercambio en la interfase bajo una condición de polarización [31,32].

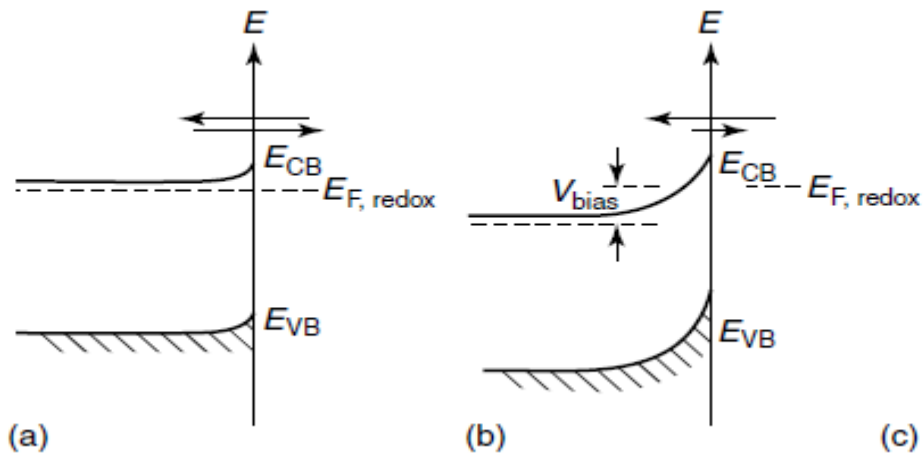


Figura 7 Esquema de un semiconductor tipo n donde se consideran dos condiciones una de equilibrio dinámico (a), y otra bajo una condición de polarización (b) [3].

Al aplicar un potencial de polarización en la interfase, tal que $n > n_{so}$ se generará una corriente catódica (Figura 7) de manera que se verá favorecido el proceso de reducción, mientras el de oxidación se inducirá bajo una condición de polarización donde $n_{so} > n$. En este punto el comportamiento es similar al evidenciado en el caso de metales, las diferencias radican en la densidad de estados en relación a un material semiconductor, así como la brecha de banda existente en este último [32].

Esta condición de no equilibrio puede ser expresada en términos de las siguientes ecuaciones considerando una distribución de Boltzmann para los portadores de carga, así como, se puede suponer que la caída de potencial es atribuible solo a la región de carga espacial y no al plano interno de Helmholtz [3] (Ecuación 7).

$$* \frac{(\quad)}{+} \quad (7)$$

El factor preexponencial de la ecuación 8, es conocido como corriente de intercambio (i_0) y corresponde a la condición bajo la cual las corrientes parciales anódica y catódica se encuentran exactamente balanceadas. Resulta de particular

interés la relación de (i_0) con la concentración de portadores en equilibrio (n_{so}), así como su dependencia con la concentración de la especie electrolítica aceptora (C_{re}). Cuando el nivel de Fermi de la especie aceptora tiende a ser más positivo, la flexión de banda disminuye, y con ella el valor n_{so} (Ecuación 5), considerando que una variación en la concentración (C_{re}) modificará el nivel de Fermi de la especie aceptora de acuerdo a la ecuación de Nernst [3].

(8)

En un semiconductor tipo - n la existencia de un estado superficial (Figura 8), el cual puede ser poblado por electrones, implica que la dinámica de transferencia de carga en el equilibrio o fuera de él, no dependa solo del intercambio de portadores de carga entre banda de conducción y los estados correspondientes a la especie aceptora, sino que dicho intercambio estará mediado por la ocupación del estado superficial y a su posible intercambio de portadores con el electrolito, lo que tendrá repercusiones en la corriente generada producto de la polarización por aplicación de potencial [33,34]. Por consiguiente los fenómenos de recombinación en la región de carga espacial entre la banda de conducción y la banda de valencia estarán condicionados a la ocupación del estado superficial [3,15]. Una evidencia del papel que los estados superficiales juegan en la dinámica de transferencia de carga en semiconductores la constituye la dependencia de la respuesta capacitiva con la frecuencia de la señal de potencial en mediciones por espectroscopía de impedancia electroquímica, demostrando que el llenado de dichos estados puede ser modulado para así evaluar la velocidad con la que ocurre dicha ocupación [9].

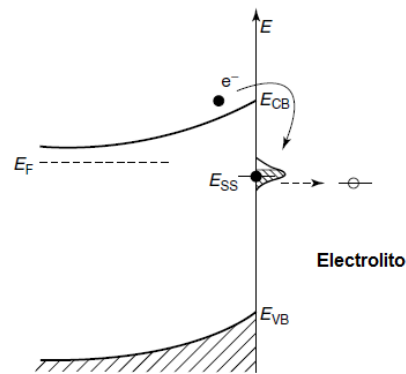


Figura 8 Esquema de la transferencia de portadores entre el electrolito un semiconductor tipo-n, mediada por un estado superficial [3].

Entonces la mediación de un estado superficial, conduce a la necesidad de racionalizar una descripción del cómo varía la densidad de portadores disponibles en la región de carga espacial, en términos de parámetros que consideren la dinámica de transferencia de carga en estado sólido, a fin de reescribir una expresión que permita redefinir el factor preexponencial de la ecuación 8.

Comportamiento capacitivo en sistemas nanométricos (Capacitancia química)

En un sistema electroquímico, resulta posible modificar el potencial electroquímico o nivel de Fermi (E_{Fn}) mediante un cambio de potencial eléctrico, respecto al electrodo de referencia (Ecuación 9).

(9)

Donde E es el potencial aplicado al electrodo

Por su parte el comportamiento capacitivo de la interfase se encuentra asociado a la conexión de dos capacitancias en serie, una del sólido (C_{solid}) y la otra correspondiente a la doble capa eléctrica establecida en la interfase semiconductor/electrolito (Capa de Helmholtz, C_H) [35]; siendo entonces la capacitancia total (Ecuación 10):

(10)

La capacitancia es el cambio en la concentración de portadores de carga en función del potencial, constituye un parámetro esencial en la descripción de sistemas electroquímicos, y en el caso planteado la respuesta electroquímica de la interfase dependerá de la relación $C_{\text{solid}}/C_{\text{H}}$. Para una relación donde $C_{\text{solid}} \gg C_{\text{H}}$ el nivel de Fermi del semiconductor permanece constante con respecto a los niveles de energía del sólido (banda de Valencia y banda de Conducción) [10], dicho comportamiento es típico de metales y de semiconductores con alto contenido de dopaje, donde la densidad de estados en el nivel de Fermi es muy alta, por lo que un cambio en el potencial no representa una variación significativa de la concentración de portadores de carga, quedando entonces la capacitancia total dependiendo solo de la capacitancia del plano de Helmholtz [13, 10].

Para semiconductores nanométricos de bajo dopaje, donde la densidad de estados es baja, $C_{\text{solid}} \ll C_{\text{H}}$ implica que un cambio de potencial modifica de forma significativa la localización del nivel de Fermi en la zona espacial de carga, con respecto a los niveles de energía del sólido, en tales condiciones la capacitancia total es descrita por la capacitancia de la región de carga espacial, la cual viene dada por la ecuación de Mott – Shottky (Ecuación 2) [35]. En interfases de películas nanométricas semiconductoras/electrolito, la capacitancia del sólido es asociada a una intrínseca capacitancia conocida como “Capacitancia química”, teniendo entonces que:

(11)

Donde C_{solid} es la capacitancia química total por unidad de volumen, C_{solid} es la capacitancia química del sólido. En películas nanoestructuradas, cuyas dimensiones macroscópicas son comparables a la zona espacial de carga, la capacitancia total es dominada por la capacitancia química, lo cual es atribuible a la fuerte dependencia

de la conductividad con el potencial cuando se consideran dimensiones tan pequeñas [16].

La capacitancia química constituye una cualidad termodinámica relacionada a los mecanismo de carga y almacenamiento de energía en materiales semiconductores a escala nanométrica. El componente capacitivo en estos materiales, según esta interpretación, no es del todo electrostático (como en el caso de metales), está también asociado al potencial químico de los portadores disponibles en la región de carga espacial, estando dicho potencial sujeto la probabilidad de ocupación de un cierto número de densidad de estados [16]. Una descripción más detallada de este concepto y sus implicaciones es presentada en el Anexo A de este trabajo.

Una respuesta en términos de la capacitancia química propia de la ocupación de estados superficiales, puede ser obtenida por voltametría cíclica, lo que constituye un registro de la corriente, producto del llenado de trampas superficiales en función del voltaje aplicado a un semiconductor conectado a un sistema electroquímico (Figura 12). Diversos autores consideran este tipo de respuestas como un mapeo de la densidad de estados en semiconductores a escala nanométrica [10, 15,16, 36].

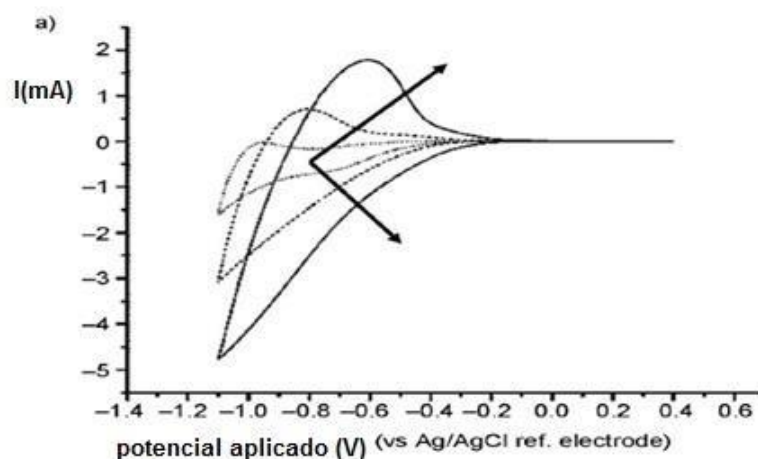


Figura 12 (a) Voltametrías de películas nanocristalinas de TiO_2 realizadas a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a respuesta capacitiva asociada a estados superficiales [37].

Para el caso de un simple nivel electrónico distribuido uniformemente en el volumen del material semiconductor, el comportamiento de la capacitancia química, puede describirse en términos de la probabilidad de la ocupación de un nivel de energía (E_0) según la estadística de Fermi-Dirac, resultado en una curva simétrica como la presentada en la Figura (13).

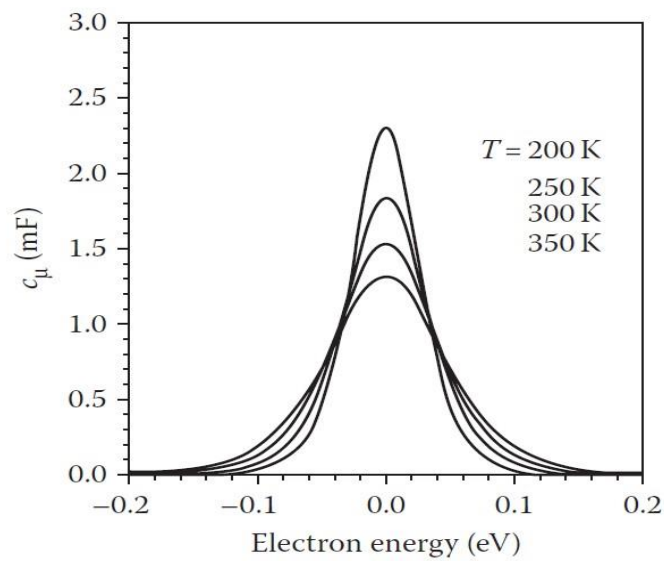


Figura 13 Representación de la capacitancia química, de un mononivel de energía [16].

Resultando posible mediante análisis de voltametría cíclica en oscuridad, predecir cuándo se está en presencia de un nivel mono-energético. De acuerdo a *Fabregat – Santiago et. al. (2003)*, esto ocurre cuando la anchura de la señal obtenida por voltametría cíclica es de $2k_B T$, lo que corresponde a 52mV a 298K [37].

Aspectos generales y desafíos en la descripción cinética de sistemas fotocatalíticos

El análisis detallado de la cinética en reacciones fotocatalíticas resulta complejo, debido a que se deben considerar diferentes procesos, tales como generación par-electron, transporte de portadores, fenómenos de recombinación (tanto en el Bulk, como en la superficie), transferencia interfacial de portadores de carga; así como de la naturaleza del compuesto orgánico a oxidar; hecho que ha generado controversia entre los diferentes mecanismos propuestos. Ha sido ampliamente aceptado y utilizado como mecanismo en la descripción cinética de reacciones fotocatalíticas, el modelo de Langmuir-Hinshelwood, ajustándose éste a un número importante de datos experimentales [38,17,18], no obstante a pesar de ello el modelo de Langmuir - Hinshelwood solo representa una descripción aparente de la cinética fotocatalítica, sin abrir paso al entendimiento de los fenómenos microscópicos que dan origen a la fotocatalisis [19].

Desde el punto de vista mecanístico según Langmuir – Hinshelwood la velocidad de reacción en un sistema fotocatalítico depende de que tan favorecido se encuentre el equilibrio adsorción - desorción de la sustancia orgánica en la superficie semiconductor, la velocidad de reacción se incrementará en la medida que se maximiza su cobertura a fin de promover la reacción superficial, la cual termodinámicamente está condicionada por la energía libre implícita en la adsorción del compuesto orgánico en una orientación dada. La curva representada en la figura (14), muestra la forma que se obtiene al representar la velocidad de reacción en función de la concentración del contaminante orgánico [39]. Sin embargo, si la adsorción resulta muy favorable se envenenará la superficie del catalizador.

En la gráfica, dos zonas son claramente distinguibles, en la primera se observa una tendencia lineal a concentraciones bajas, debido al aumento de la velocidad de reacción dado el incremento en la cobertura del compuesto orgánico sobre el catalizador; mientras que en la segunda zona se evidencia un atenuamiento de la velocidad hasta mantenerse constante en función de la concentración del contaminante, ya que en este punto se ha alcanzado la condición de saturación de la

superficie. La ecuación 12 es la expresión matemática que representa el modelo cinético de Langmuir-Hishelwood.

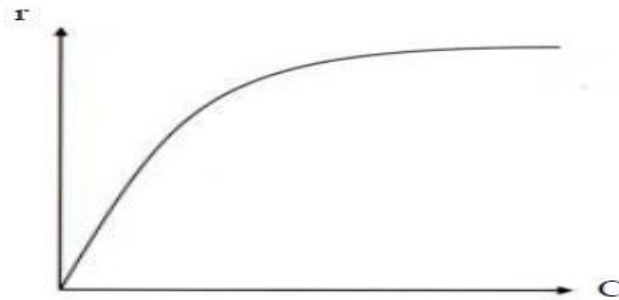


Figura 14 Comportamiento de la velocidad de reacción frente a la concentración de reactante, de acuerdo al modelo de Langmuir-Hishelwood.

$$\text{---} \quad (12)$$

Donde r es la velocidad global inicial de la reacción fotocatalítica, (k_{obs}) la constante de velocidad de la reacción superficial, ($K_{\text{an}} = k_{\text{abs}} / k_{\text{desor}}$) la constante de equilibrio absorción - desorción y $C(t)$ la concentración de la sustancia orgánica. Estos valores se modifican con parámetros tales como el pH del medio, temperatura del sistema, la intensidad de la iluminación y la naturaleza tanto del contaminante orgánico como del fotocatalizador. A bajas concentraciones de compuesto orgánico, $KC \ll 1$, la ecuación 12 puede ser simplificada obteniéndose así la ecuación 13, para un proceso de *pseudo* primer orden [39].

$$(-) \quad (13)$$

Buena parte de la evidencia experimental arrojada por los ensayos cinéticos, para reacciones fotoquímicas en catálisis heterogénea, conduce a una dependencia de la velocidad de reacción con la concentración que es ajustable a funciones hiperbólicas del tipo mostrado en la ecuación 14, lo cual ha llevado a racionalizar dichos datos

experimentales en torno al modelo de Langmuir-Hishelwood, que describe una forma matemática similar.

$$\text{---} \quad (14)$$

Inicialmente esas interpretaciones se consideraron satisfactoria para una descripción general de las reacciones superficiales fotoinducidas. Rapoport et al. (1960) propusieron una interpretación diferente de la evidencia experimental concerniente a los ensayos cinéticos, considerando tres reacciones fotoquímicas [40]:

$$(15)$$

$$(16)$$

$$(17)$$

Según esa descripción la absorción de radiación por parte de la superficie fotocatalítica implica la generación de estados excitados en los centros activos (S^*), estando este proceso determinado por la constante de absorción K_{abs} , propia de los sitios (S); mientras que el decaimiento no radiactivo de los centros activos excitados a su estado fundamental (S) es un proceso espontáneo que sigue una cinética de primer orden (k_d). Por su parte la reacción de (S^*) con moléculas de reactantes [M] (Ecuación 17) ocurre mediante una cinética de segundo orden (k_r). Rapoport et al. (1960) obtuvieron al aplicar la teoría del estado estacionario entorno a los centros activos en estado excitado ($d[S^*]/dt = 0$), una simple expresión para la velocidad inicial de reacción, similar a la función dada en la ecuación 14 y a la correspondiente al modelo de Langmuir-Hishelwood [40].

$$\frac{[I][M]}{[S]} \quad (18)$$

Donde ρ corresponde al flujo fotónico, [S] es la concentración inicial de sitios disponibles para absorber radiación y [M] la concentración de reactantes. La Ecuación 18 pudiera ser reducida a la Ecuación 12 sustituyendo el término ($k_{abs} \rho[S]$) por k_{obs} y (k_r/k_d por K_{an}); sin embargo, se debe notar que el significado físico del

termino k_r/k_d resulta completamente diferente al dado en el modelo de Langmuir-Hishelwood [40,20]. El parámetro $1/k_d$, en la ecuación 18, representa el tiempo de vida media (τ_d) de los centros activos excitados (S^*), mientras que el inverso de la constante de desorción $1/k_{desor}$ denota el tiempo de vida media que permanecen las moléculas de reactante en un estado adsorbido en la superficie catalizadora [41-43]

Para Turchi y Ollis (1990) radicales libres como superóxido e hidroxilo formados durante la degradación de compuestos orgánicos, son los oxidantes primarios en las reacciones fotocatalíticas, proponiendo cuatro posibles mecanismos, todos basados en el ataque del radical a la especie orgánica [42]. Mostrando que los procesos en fotocatalisis heterogénea pueden ser complejos y que el significado de la constante de adsorción (K_{an}) de Langmuir varía de un sistema a otro. Sin embargo un significativo número de estudios continúan reportando constantes de Adsorción/desorción tipo Langmuir ignorando la discrepancia obvia entre los datos experimentales proveniente de diferentes fuentes.

Emeline, A. V et al. (2000) reportaron que las constantes de Langmuir como una función de la intensidad de radiación, la figura (15) deja en evidencia la interdependencia de la degradación de fenol sobre TiO_2 con la intensidad de radiación y la concentración de reactante [20], tales observaciones experimentales constituyen otro argumento que permite cuestionar la validez en la aplicación del modelo de Langmuir; puesto que uno de sus postulados establece la formación de una monocapa por la quimiosorción del reactante, asumiendo que en estado estacionario se estable un equilibrio de absorción/desorción cuya reversibilidad es invariable en el tiempo.

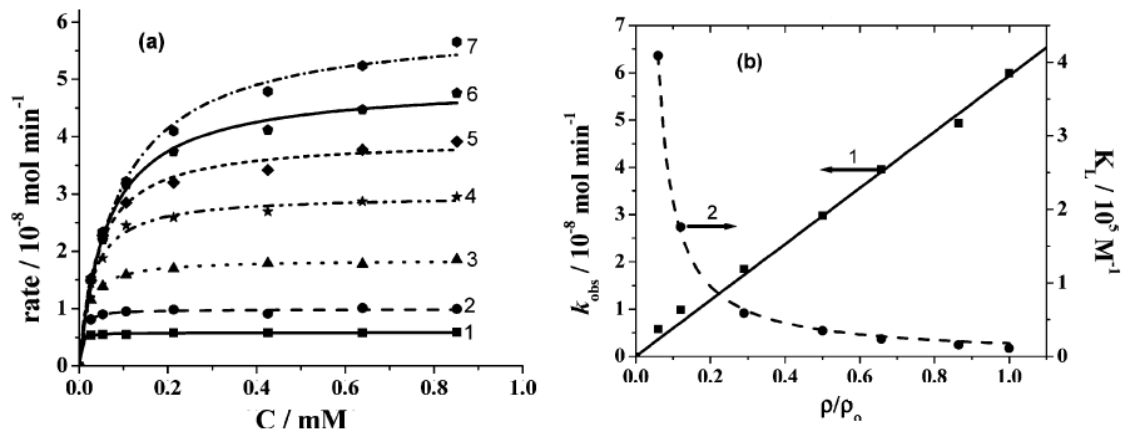


Figura 15 (a) Dependencia de la velocidad de fotodegradación de fenol en TiO_2 bajo radiación UV a 365nm a diferentes intensidades de radiación, siendo la intensidad mayor la 7 y la menor la 1, (b) Dependencia de la constante de reacción superficial (k_{obs}) y la constante de adsorción del modelo Langmuir-Hishelwood (K_L) con la intensidad de radiación a 365nm [20].

Por consiguiente Ollis, D. F. (2005) sugiere que este equilibrio de adsorción/desorción no siempre es alcanzado bajo iluminación, y por tanto la superficie catalizadora no resulta uniforme, es decir, los centros activos no son equivalentes [17]. El hecho que en este caso, parezca tener sentido el modelo de Langmuir-Hishelwood pese a que en superficies reales no hay uniformidad en la distribución de centros activos, ha sido atribuido por algunos autores al hecho de que hay regiones en el sólido que se comporta de manera ideal y son estas las que predominan en el comportamiento cinético del sistema, haciendo posible la aplicación de los principios de la isoterma de Langmuir-Hishelwood [44].

La principal conclusión de las reflexiones anteriores es que el modelo de Langmuir-Hishelwood no describe universalmente las reacciones en fotocatalisis heterogénea, de ahí los valores reportados para las constantes cinéticas derivadas de dicho modelo pierden significado físico. Estas incongruencias tienen su origen en el hecho que no se tiene certeza aun, de cuál es la fuerza impulsora de los procesos fotocatalíticos, en este sentido el comportamiento macroscópicamente observado de estos sistemas, pudiese ser solo una manifestación local de dicha fuerza impulsora bajo determinadas condiciones [45].

Autores como Barroso, M. et al. (2011), han relacionado el sobrepotencial para la evolución de hidrógeno, cercano a 500 mV en sistemas de hematita (alfa), con la existencia de estados superficiales [11,12], trampas que como una herramienta teórica, permiten describir la distribución de carga observada en la región capacitiva de semiconductores a escala nanométrica, mediante voltametría cíclica [10,15]. Bisquert. et al. (2013) [15] simularon matemáticamente las voltametrías cíclicas obtenidas en oscuridad, para la descripción del comportamiento capacitivo en electrodos nanométricos (caso hematita alfa) en términos de la variación de los parámetros asociados al llenado (β_n) y vaciado (ϵ_n) de estados superficiales (trapping y detrapping). Definiendo la existencia de cuatro casos límites (figura 16), en dos de ellos la entrada al estado superficial es rápida, pero la salida de este es lenta (figura 16a y 16b), lo cual incrementa la probabilidad de recombinación, ya que aumenta el tiempo relativo de residencia de los portadores de carga en la región de carga espacial; y otros dos en el que el trapping/detrapping es rápido y por lo tanto las trampas alcanzan el equilibrio con la banda de conducción, disminuyendo así la probabilidad de recombinación en la región de carga espacial (figura 16c y 16d). Las figuras 16b y 16d son consideradas condiciones intermedias, de los casos correspondientes a la figura 16a y la figura 16b, en donde se tiene un proceso farádico en el que participa la banda de conducción (k_{cb}) [15].

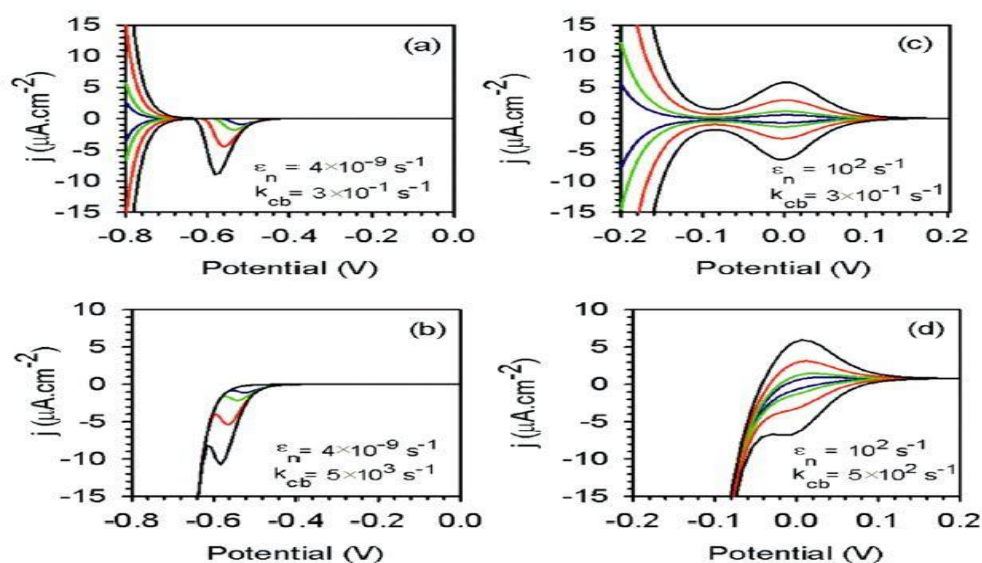


Figura 16 Voltametrías simuladas, para la descripción de llenado y vaciado de estados superficiales en semiconductores a escala nanométrica: trapping (β_n) y detrapping (ϵ_n) constante de entrada y salida a la banda de conducción, (k_{cb}) constante para una reacción farádica [15].

Las voltametrías cíclicas simuladas de la figura (16) derivan de resolver un sistema de ecuaciones diferenciales (ecuaciones 19 y 20), que surge de la integración de la ecuación de continuidad aplicada a la banda de conducción y a un estado superficial a lo largo de un semiconductor de espesor (d); ahora bien estas ecuaciones no constituyen más que un balance de portadores de carga teniendo en cuenta la velocidad de entrada y salida de la banda de conducción y del estado superficial, considerando una estadística del tipo Fermi-Dirac:

$$\frac{dn}{dx} + n_0 \frac{df}{dx} = -j_n / k_s \quad (19)$$

$$-D \frac{d^2n}{dx^2} + v \frac{dn}{dx} = -j_n / k_s \quad (20)$$

Donde f es la probabilidad de ocupación, f_0 probabilidad de ocupación a tiempo cero (N_t) portadores totales disponibles en la banda de conducción, (n) número de portadores, (j_n) la densidad de corriente en condición de potencial cero, k_s la constante de velocidad para la transferencia desde un estado superficial al electrolito y (n_0) número de portadores en condición de equilibrio-térmico. El sistema de ecuaciones anteriormente planteado, es del tipo no lineal, por tanto debe ser resuelto mediante métodos numéricos, por esta razón si se considera el caso límite donde la desocupación de estados superficiales es lento (detrapping (ϵn)), la optimización del sistema de ecuaciones presentado, conduce a una expresión aproximada (Ecuación 21) que relaciona el potencial de pico de la señal capacitiva en la voltametría con el parámetro (ϵ) [supporting information ref.15].

$$V_{\epsilon}^{\text{peak}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{j_n}{k_s n_0} \right) \quad (21)$$

Donde $V_{\epsilon}^{\text{peak}}$ representa el potencial de Pico en la voltametría cíclica y s la velocidad de barrido en la Voltametría.

Bahnemann D. W. et al. (2011) evaluaron la cinética de transferencia de electrones acumulados en nanopartículas de TiO_2 , producto de la irradiación prolongada de estas a una longitud de onda de 600nm, considerando una especie de rápida oxidación (metanol) así como la ausencia y presencia de aceptores de electrones de diferente naturaleza, mediante la técnica de “stopflowing”. Siguiendo la dinámica de transferencia de carga a la especie aceptora, registrando el decaimiento respecto al tiempo de la señal de absorbancia característica de electrones localizados en la banda de conducción y en estados superficiales [21].

El aporte de los resultados arrojados por los experimentos de Bahnemann D. W. et al. (2011) radica en el hecho de que estos son evidencia no solo que en efecto el paso de reducción condiciona la cinética de oxidación fotocatalítica de especies orgánicas en solución, si no que esta se ve favorecida al incrementar el poder oxidativo de la especie aceptora así como su concentración (figura 17). Resultando la velocidad de transferencia de portadores dos órdenes de magnitud mayor al ser la especie aceptora el peróxido de hidrogeno, al obtenerse decaimientos en la absorbancia en un tiempo de dos orden de magnitud menor en relación a los ensayos realizados con oxígeno (figura 17 y figura 18) [21]. Entonces está implícito en estas observaciones el hecho que la eficiencia fotocatalítica, es decir la constante cinética, guarda una relación con la naturaleza termodinámica de la fase electrolítica y las magnitudes que describen la dinámica de ocupación y desocupación de estados superficiales constituyendo un desafío elucidar una descripción que permita la comprensión de esta relación, ya que un entendimiento fundamental de la dinámica de transferencia carga en la fotocatalisis de TiO_2 es de crucial importancia para el diseño eficiente de este tipo de sistema a escala industrial.

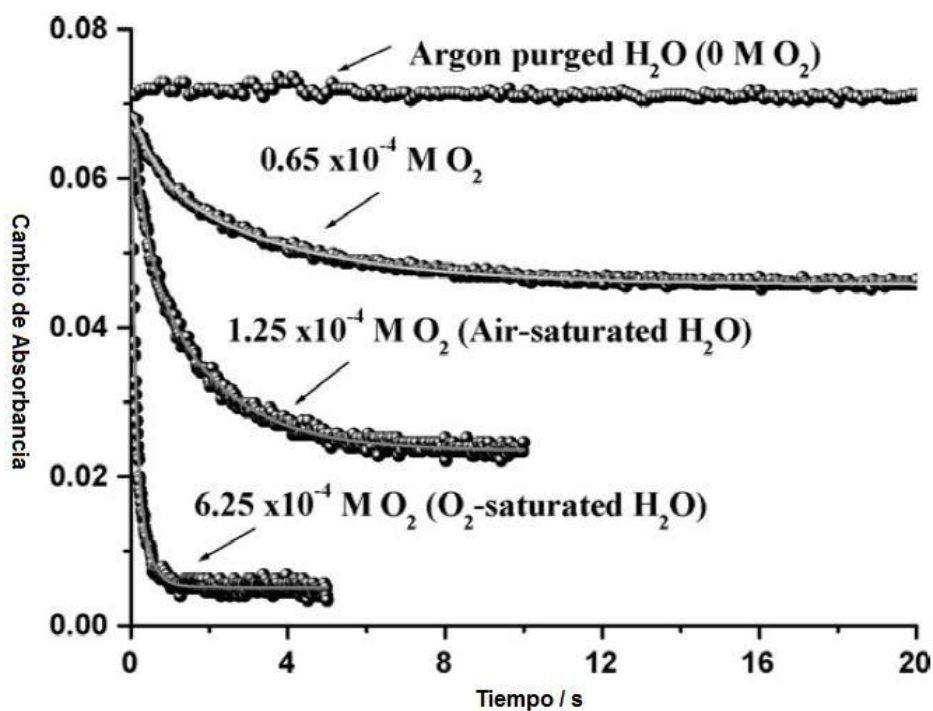


Figura 17 Decaimiento de señales de absorbancia (a 600nm) de ρ_{TiO_2} , registradas al mezclar suspensiones coloidales de TiO_2 con soluciones saturadas de O_2 a diferentes concentraciones a pH 3 (HCl) [21].

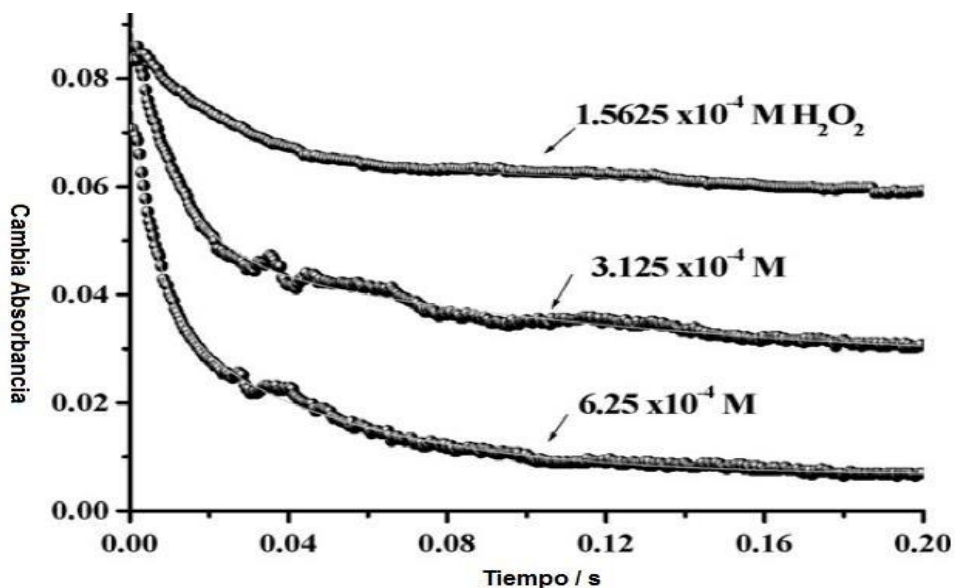


Figura 18 Decaimiento de señales de absorbancia (a 600nm) de ρ_{TiO_2} , registradas al mezclar suspensiones coloidales de TiO_2 con soluciones de H_2O_2 a diferentes concentraciones a pH 3 (HCl) [21].

Parámetros de Arrhenius y Principios de la Teoría de Eyring

Se encuentra experimentalmente que para un gran número de reacciones que el gráfico del logaritmo de la constante velocidad ($\ln k$) en función de $1/T$ es una línea recta. Este comportamiento se expresa matemáticamente mediante dos parámetros, uno representado por la ordenada de origen (A_{re}) y el otro por la pendiente de dicha recta (E_a), constituyendo la ecuación de Arrhenius (Ecuación 22 y 23).

$$\text{---} \quad (22)$$

$$\text{---} \quad (23)$$

Estando el factor preexponencial (A_{re}) relacionado con la frecuencia de colisión, es decir, con el número de interacciones posibles; y la energía de activación (E_a) con la energía mínima necesaria para conducir a la reacción. El hecho de que (E_a) esté dado por la pendiente de un gráfico de $\ln(k)$ en función de $1/T$ significa que cuando más alta es la energía de activación más pronunciada será la dependencia de la constante de velocidad con la temperatura, es decir, una alta energía de activación significa que la constante de velocidad depende marcadamente de la temperatura [46,47,48].

Si una reacción tiene energía de activación cero su velocidad es independiente de la temperatura. Para interpretar el significado de (E_a), se debe considerar como cambia la energía potencial en el curso de una reacción química que comienza con la interacción entre una molécula A (o conjunto de partículas de configuración A) y una molécula B (o conjunto de partículas de configuración B); donde en la medida que la reacción evoluciona, A y B entran en contacto, se distorsionan y comienzan a intercambiar átomos, en el caso de reacciones donde no exista ruptura de enlaces, como sucede en la transferencia de electrones en fotocatalisis, este intercambio se puede ser descrito en términos de la modificación en la distribución de densidad de carga en el elemento semiconductor, en el aceptor y del reordenamiento del entorno

electrostático del aceptor en cuestión [49]. En este punto, la coordenada de reacción se puede entender como la geometría que se ve alterada por dicha modificación, resultando posible, por ejemplo, en el caso del intercambio de carga entre un semiconductor y una especie aceptora, que las fluctuaciones en la distribución de densidad de carga puedan referenciarse en función de coordenadas espaciales en las cuales se registra una modificación de la energía potencial.

La energía potencial del sistema durante la reacción crece hasta un máximo, donde el conjunto de partículas cercanas a este en términos de energía, es conocido como complejo activado. Después de dicho máximo, la energía potencial merma hasta llegar al valor propio de los productos. El punto culminante de la reacción es cuando se alcanza la energía de activación; aquí la configuración de partículas ha llegado a un punto tal de energía potencial, que cualquier perturbación las conduce a productos, tal configuración es conocida como estado de transición. De acuerdo a la teoría de las velocidades absolutas de Eyring, H. (1935) [46] el complejo activado se encuentra en equilibrio con los reactantes y luego se descompone para llevar a productos de acuerdo a la siguiente ecuación 24:



Esta expresión puede ser reescrita considerando que la constante del equilibrio del complejo activado (K^{\ddagger}), está relacionada con la energía libre conforme la ecuación 25 [46,47,48].



Donde es la energía libre del complejo activado. La ecuación 26 constituye una correlación lineal de energía libre, es decir, que la velocidad de la reacción incrementará en la medida que se minimice la energía libre del complejo activado. Teniendo en cuenta el segundo principio de la termodinámica; la energía libre se encuentra relacionada con el incremento entrópico de acuerdo a la ecuación 27; por otro lado si se considera la posibilidad de escribir la energía de activación en términos de la entalpía del complejo activado (ecuación 28) resulta posible, mediante un manejo algebraico simple, haciendo uso de la expresión de Arrhenius y la ecuación 25, rescribir la entropía para el complejo activado () en términos del número de interacciones posibles (factor preexponencial de Arrhenius (A_{re})) (ecuación 29). Esta expresión se retomará más adelante aplicada a sistemas fotocatalíticos.

(27)

(28)

* — + (29)

En este sentido y considerando lo anteriormente mencionado la presente investigación persigue los siguientes objetivos:

Objetivo General

Evaluar la transferencia de carga y sus implicaciones en la cinética de sistemas fotocatalíticos para películas de TiO_2 , sintetizadas por anodización a altos campos, considerando la presencia de estados superficiales.

Objetivos específicos:

- Sintetizar foto-electrodos basados en películas delgadas de TiO_2 por anodización a altos campos.
- Caracterizar morfológica los fotoelectrodos sintetizados, mediante Microscopía Electrónica de Barrido.
- Evaluar el comportamiento de películas semiconductoras mediante voltametría cíclica en oscuridad: Respuesta capacitiva asociada a estados superficiales.
- Estimar parámetros superficiales en estado sólido asociados con la carga y descarga de estados superficiales, discutiendo sus implicaciones en la fotocatalisis heterogénea.
- Proponer una descripción cinética para la oxidación de compuestos orgánicos los cuales presenten velocidad de oxidación rápida en comparación al respectivo proceso de reducción, considerando la presencia de estados superficiales.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Técnicas instrumentales empleadas

El presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Electroquímica del Departamento de Química de la Universidad Simón Bolívar y en el Centro de Microscopia Electrónica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas experimentales empleadas en el trabajo, resaltando su aporte a la investigación realizada. Posteriormente, se presenta la descripción de los experimentos realizados.

Voltametría Cíclica

La voltametría abarca un compendio de métodos electroanalíticos, que permiten obtener información de la interfase electrodo - electrolito mediante la medición de la corriente que se desarrolla en un electrodo llamado de "trabajo" bajo condiciones de polarización. La señal de potencial aplicada es variable en el tiempo y en el caso de voltametría cíclica el potencial varía en forma cíclica entre dos valores; primero aumenta linealmente hasta un máximo y después disminuye linealmente con la misma pendiente hasta su valor original. Este proceso se puede repetir numerosas veces mientras la corriente se registra (figura 19) [64, 65, 66].

La voltametría cíclica es una técnica ampliamente utilizada para el estudio cualitativo y cuantitativo de fenómenos interfaciales, ya que la corriente registrada brinda información sobre la cinética de estos, mientras que el potencial sobre su termodinámica puesto que la energía libre en sistemas electroquímicos es proporcional al potencial aplicado [66]. En esta investigación la voltametría cíclica se

empleó para la caracterización del crecimiento de películas de TiO_2 en sustratos de titanio metálico así como para la caracterización electroquímica del comportamiento capacitivo de electrodos mesoscópicos.

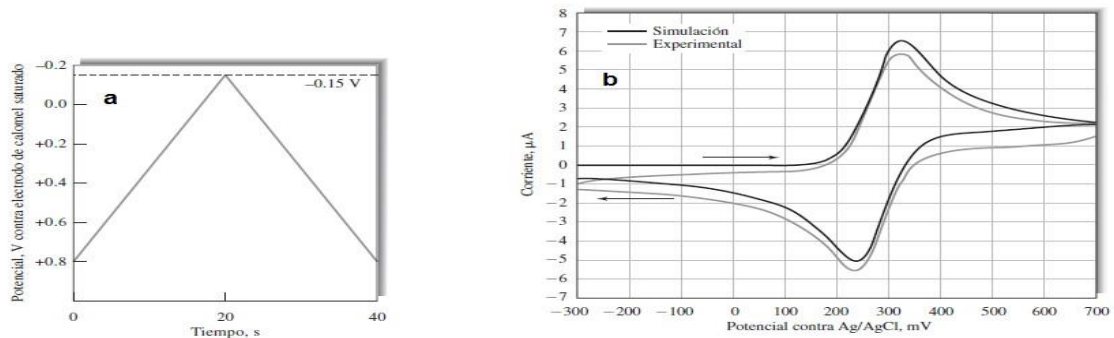


Figura 19 (a) Señal de excitación en voltametría cíclica. (b) Voltametrías cíclicas experimentales y simuladas de $0.1 \text{ mM Fe CN}_6^{3-} - \text{Fe CN}_6^{4-}$ en 1 M KCl en un electrodo comercial de diamante [66].

Cronoamperometría y Coulombimetría

La cronoamperometría constituye una técnica electroquímica en la cual el potencial del electrodo de trabajo es fijado y la corriente resultante de procesos farádicos en el electrodo es monitoreada como función del tiempo [66]. Entre las aplicaciones de esta técnica destaca el estudio de reacciones electroquímicas controladas por difusión mediante el ajuste a expresiones tipo Cottrell [9,65], y el cálculo de la carga transferida en procesos de naturaleza farádica como lo es el crecimiento de películas y estructuras mesoporosas, constituyendo esto último un análisis Coulombimétrico [9]. Entendiendo Coulombimetría como una técnica electroquímica que relaciona la carga transferida durante una reacción farádica con la cantidad de materia [65,66]. En este estudio los ensayos cronoamperométricos fueron realizados para inducir el crecimiento y evaluar la estabilidad de películas de TiO_2 , mientras que la integración del área bajo la curva permitió encontrar la relación entre la carga transferida durante dicho crecimiento y el potencial aplicado.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de Barrido constituye una técnica de caracterización de superficies y desde su invención de la mano de Manfred von Ardenne, se ha convertido en una herramienta crucial en la descripción de diversos fenómenos en el área de la física, química y biología. Esta consiste en generar un haz de electrones, bien sea mediante calentamiento de un filamento metálico o por aplicación de un campo eléctrico sobre un emisor de campo; posteriormente es acelerado por la aplicación de una elevada diferencia, condensado y colimado por una serie de lentes magnéticas, así como deflectado en un ciclo de barrido en torno a la muestra a observar. Al este haz de electrones interactuar con la muestra se producen electrones llamados secundarios los cuales son colectados por un detector permitiendo la formación digital de la imagen [66]. En este estudio las micrografías obtenidas por MEB permitieron observar la morfología de la superficie de las películas sintetizadas, la cual guarda una estrecha relación con el comportamiento capacitivo y en tanto con la eficiencia de los procesos de transferencia de carga en fotocátalisis heterogénea [13]

Espectrofotometría UV-Visible

La espectroscopia por absorción molecular UV-Visible se basa en la medición instrumental de la transmitancia T o de la absorbancia A de especies en solución que están en celdas transparentes, por lo general de cuarzo; ya que para un gran número de compuestos la magnitud de la señal de absorción es linealmente proporcional a la concentración de la especie en cuestión de acuerdo a la ley de Lambert-Beer [66]; donde A es la absorbancia, b el camino óptico en la celda de cuarzo, ϵ el coeficiente de absorción molar y C la concentración. Normalmente, la absorción en la región del visible es propia de compuestos llamados cromóforos sobre los cuales al incidir radiación se inducen transiciones electrónicas entre orbitales moleculares conocidos como orbitales enlazantes y orbitales de antienlace [66], es por ello que la espectroscopia por absorción

molecular en las regiones ultravioleta y visible del espectro se usa ampliamente en la determinación cuantitativa de una gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. En este trabajo se utilizaron medidas espectrofotométricas en el visible para monitorear la evolución de la concentración de una especie orgánica atrapa-radical durante la fofodegradación de agua para la generación de radicales OH[·], con la finalidad de estudiar la cinética de reacciones fotocatalíticas controlada por el paso de reducción.

1 Síntesis de películas de dióxido de titanio por anodización a altos campo.

Evaluación del crecimiento a altos campos del óxido de titanio sobre titanio metálico como sustrato

1.1 Pre-tratamiento de placas

Láminas de titanio de alta pureza se desbastaron y pulieron con alumina (Al₂O₃) de 1 μm y 0.5 μm hasta obtener un acabado tipo espejo. Seguidamente fueron sumergidas en etanol y expuestas a ultrasonido durante 10 min, posteriormente lavadas con agua nanopura e inmersas en una solución de ácido clorhídrico concentrado (37%) a 200°C durante 10min, esto último con la finalidad de procurar la remoción de la capa de dióxido de titanio que se forma espontáneamente en este tipo de sustratos, a una velocidad relativamente lenta [67].

1.2 Estudio voltamétrico del crecimiento de películas

En un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT30, haciendo uso de una celda de un compartimento, mediante la técnica de voltametría cíclica en un sistema de tres electrodos (Figura 20) (platino como contra electrodo y electrodo normal de Hidrógeno (ENH) como referencia) se evaluó el crecimiento de películas de óxido de titanio en una solución de 0,21% m/v de Na₂HPO₄ usando Na₂SO₄ 0,25M como electrólito soporte, a una velocidad de barrido de 20 mV/s con la finalidad de

observar la región de potencial en la cual la velocidad de crecimiento fue constante, así como para definir el potencial de ruptura del dieléctrico [52,63,67]. Posteriormente se realizaron voltametrías segmentadas a potenciales comprendidos entre cero y el potencial de ruptura mediante el siguiente protocolo: Se llevó el potencial a 2V (entiéndase el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia ENH) y luego en el barrido de vuelta hasta un potencial final de 0V, inmediatamente terminado este ciclo se inició otro hasta un potencial de 4V y por último un ciclo voltamétrico hasta un potencial de 6V preservando el potencial final en el retorno como 0V.

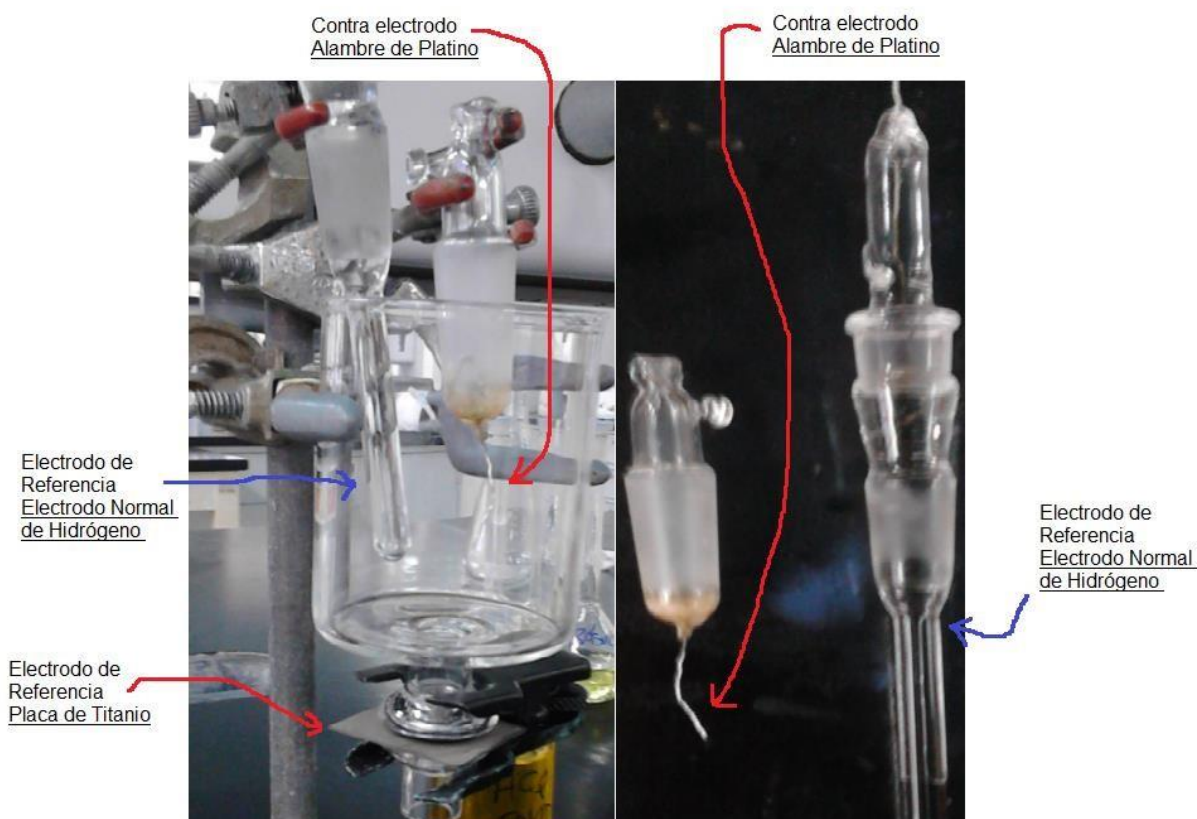


Figura 20 Esquema del montaje utilizado para la síntesis por anodización a altos campos vía cronoamperométrica y voltamétrica.

1.3 Síntesis cronoamperométrica de películas de dióxido de titanio

Una vez identificada la zona de crecimiento a velocidad constante se realizaron, a las placas tratadas bajo el protocolo 1.1, cronoamperometrías en una solución de 0,21% m/v de Na_2HPO_4 y 0,25M Na_2SO_4 a cinco diferentes potenciales (6V, 5V, 4V, 3V, 2V) durante 1000s (Figura 20). Haciendo uso de los datos cronoamperométricos recabados, se calculó la carga transferida durante la reacción de anodización, integrando el área bajo la curva, y fue graficada en función del potencial [67]. De igual forma conociendo la carga y mediante el uso de la ley de Faraday de acuerdo a la ecuación C7 se estimó el espesor de la película sintetizada.

1.4 Tratamiento térmico para transformación de fase

Se calentaron los óxidos sintetizados en el apartado 1.3 a 450°C en un reactor tubular a presión positiva de Argon (10l/min), durante 3h para promover el cambio a fase Anatasa de toda la muestra de TiO_2 sintetizada electroquímicamente [61].

Caracterización morfológica de las películas de Dióxido de titanio

- Se caracterizaron morfológicamente las películas semiconductoras sintetizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), una vez realizado el tratamiento térmico respectivo a 450°C. Las micrografías fueron tomadas, usando una potencia para el haz de electrones de 20,00kV.

2 Caracterización electroquímica de películas de Dióxido de Titanio

2.1 Voltametrías en oscuridad

De acuerdo con la evaluación voltamétrica prevista en el apartado 1.2, se seleccionó un potencial 3V y a este se promovió la formación de películas de dióxido de titanio, mediante cronoamperometría durante 1000s en una solución de 0,21% m/v de Na_2HPO_4 y 0,25M Na_2SO_4 .

En el Potenciostato/Galvanostato se realizaron voltametrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (200, 100, 75 y 50mV/s), en una celda de un compartimiento (Figura 20), manteniendo un límite anódico de 1000 mV vs. ENH y un límite catódico de -800 mV vs. ENH a pH 7 en Buffer de fosfato 0.2M. Se mantuvo una corriente constante de nitrógeno de manera tal de minimizar la presencia de oxígeno.

3 Determinación de la constante de transferencia electrónica para sistemas fotocatalíticos

Se evaluó la cinética de generación del , producto de la descomposición de agua, en una película de irradiada con una fuente coherente (LED de baja intensidad UV 30 mW/cm²). Véase la Figura 21.

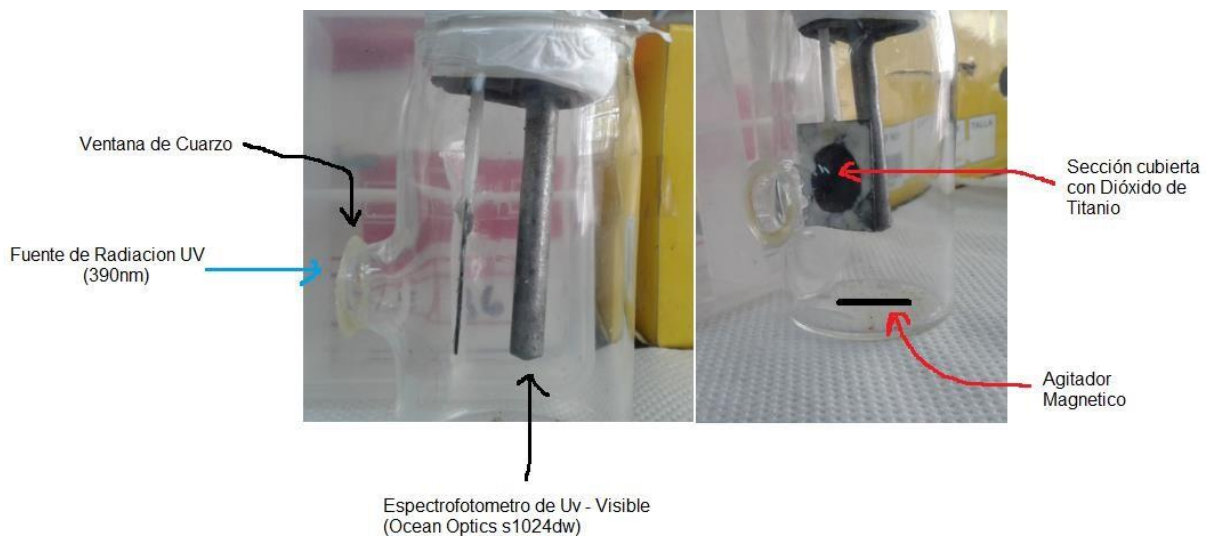


Figura 21 Montaje empleado para la realización de ensayos fotoquímicos

Siguiendo el decaimiento en la señal de absorción de una especie atrapa-radical in situ (N,N dimetil - p-Nitrosoanilina) en la región del visible, lo cual constituye un registro indirecto de la concentración de , ya que el y el atraparadical forma rápidamente una especie estable de manera irreversible, la cual no absorbe en el

visible [68]. La concentración fue registrada utilizando un espectrofotómetro modular (Ocean Optics s1024dw), el cual en modo cinético toma espectros a intervalos de tiempo definidos y estima la concentración promedio en dichos intervalos conociendo el coeficiente de absortividad molar para el atrapa-radical (N,N dimetil - p-Nitrosoanilina ⁴ y la longitud de onda de observación 440nm). La N,N dimetil - p-Nitrosoanilina (RNO), es un cromóforo que responde a la ley de Lamber- Beer (ver Apéndice D) y presenta las siguientes ventajas respecto a otros atrapa-radicales [68]:

- La reacción del RNO con de acuerdo a lo reportado es muy selectiva, siendo la RNO estable frente a la presencia de () y de “peroxo” compuestos [68].
- Alta velocidad de reacción con (). Se debe hacer notar que las constantes de reacción de segundo orden entre radicales hidroxilos y diferentes compuestos orgánicos están en el orden de $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, por tanto, se espera que la reacción de los hidroxilos fotogenerados con el RNO sea más rápida.

Una placa de titanio sobre la cual se sintetizó por anodización a altos campos TiO_2 bajo el protocolo descrito en el apartado 2.1 se sumergió e irradio (con una fuente de LED de señal centrada en 312nm, considerando que el TiO_2 absorbe con alto coeficiente de absorción entre 250 y 400 nm), en 60 ml de una solución de 0,04 M en buffer de fosfato (), 4 ppm en RNO y 1 mM en una especie aceptora respectivamente: [₆] ³ ³. Esto en una celda de un compartimiento (Figura 20) dotada de una ventana de cuarzo con agitación; mientras se realizaban las medidas de absorbancia la placa fue iluminada, exponiendo solo la zona cubierta con TiO_2 (Estos ensayos fueron realizados por duplicado, con dos placas diferentes). En el caso de aceptores distintos a O_2 previo a la iluminación se burbujeo la solución con Ar.

La absorbancia de las especies, $[6]^{3-}$ y $[6]^{4-}$ para estos experimentos se verificó como despreciable, al estar por debajo del límite de cuantificación del (RNO), en el Apéndice D de este trabajo se presenta los espectros de las especie aceptoras y la curva de calibración para el atrapa radical (RNO). Por su parte en el caso del $[6]^{3-}$, se tuvo que realizar corrección de blanco simple: tomando su concentración como constante, se utilizó el coeficiente de absortividad molar de esta especie a la longitud de onda de observación de 440nm, para corregir la absorbancia del atrapa radical.

Aspectos a considerar:

- Los cambios de potencial reversible asociados a la variación en la concentración de los aceptores se tomaron como poco contribuyentes al estar en alta concentración en comparación con la especie (RNO).
- Las constantes calculadas producto del análisis de los datos arrojados por los ensayos cinéticos, fueron corregidas considerando la relación área- volumen (constante en todos los experimentos). El área utilizada fue la geométrica ($1,59 \text{ cm}^2$) multiplicada por el factor de rugosidad de la película de TiO_2 [52].
- La películas de TiO_2 – Anatasa, utilizadas para estos ensayos fueron las sintetizadas a un potencial de 3V (potencial entre el electrodo de trabajo y referencia en una configuración potencioestática).

Semi-reacción de las especies		
aceptoras de electrones		E_F (mV vs. ENH)
		1776
		1230
$[6]^{3-}$	$[6]^{4-}$	460
	3	-36

Figura 22 Potenciales redox de especies aceptoras de electrones [3,64].

RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre la evaluación de la transferencia de carga y sus implicaciones en la cinética de sistemas fotocatalíticos, primero se considerará la síntesis electroquímica de películas de TiO_2 por anodización a altos campos, luego se evaluará la presencia de estados superficiales por métodos electroquímicos y físicos, para finalmente, presentar los resultados correspondientes a la cinética de sistemas fotocatalíticos donde el proceso de reducción es limitante, junto con una descripción matemática que considera el efecto de los estados superficiales en fotocatalisis.

En la figura 23, se muestra la voltametría cíclica para el crecimiento anódico de óxido de titanio en un sustrato de titanio metálico, el barrido inicial fue realizado desde un potencial de 0V hasta 6V (vs. ENH), mientras que el barrido de vuelta fue de 6V hasta 0V (vs. ENH). En el gráfico presentado resulta posible distinguir tres zonas; la primera corresponde a un incremento de la corriente, comportamiento que es el esperado de acuerdo a la ecuación (C2).

(—)

(C2)

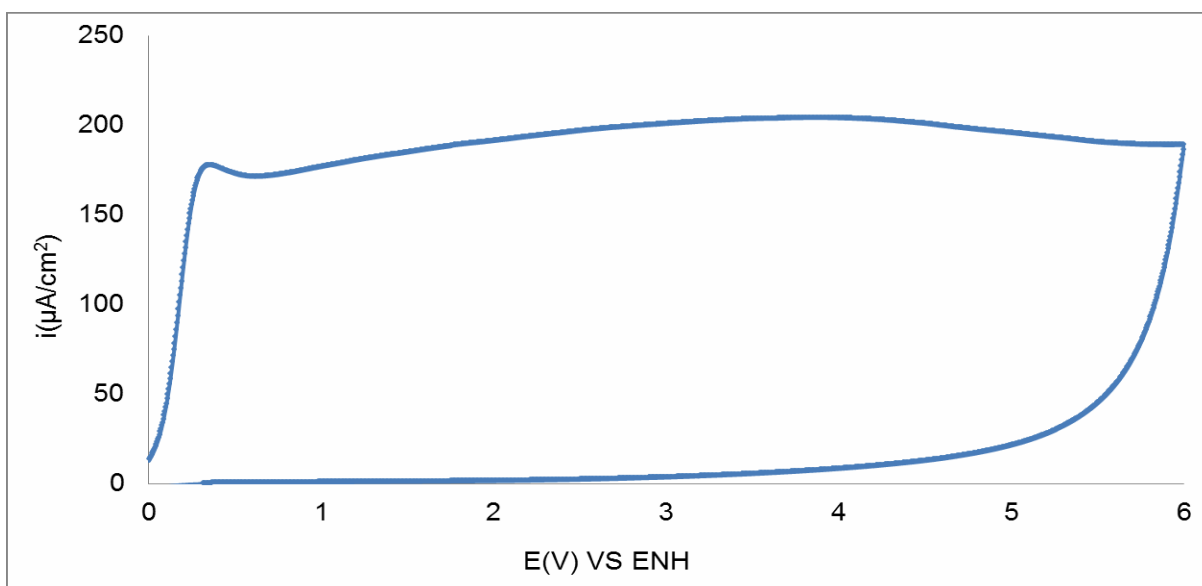


Figura 23 Voltametría cíclica a 20 mV/s para el crecimiento de TiO_2 sobre titanio realizada en una solución 0,21% m/V en Na_2HPO_4 y 0.25M Na_2SO_4 .

Donde la corriente colectada debido al proceso de anodización responde a una función exponencial con respecto al campo eléctrico que a su vez es proporcional al incremento en el potencial aplicado durante el proceso de anodización. Para metales válvulas, como es el caso del titanio [23,54], ésta corriente tal como se describe en el apéndice C implica el establecimiento de un flujo de iones superóxido que alcanzan las vacancias de oxígeno en el titanio promoviendo el crecimiento del óxido; en la segunda zona comprendida entre $\sim 0,75V$ y $6V$ (vs. ENH) el transporte de oxígeno a través de la película de óxido en crecimiento tiende a alcanzar un estado estacionario, lo que implica que la velocidad de crecimiento tenderá a ser constante y por lo tanto la corriente con el incremento en el potencial aplicado [52,53].

La tercera zona corresponde a un decaimiento exponencial de la corriente al invertir el sentido del barrido de potencial, lo que conlleva a una inversión del sentido del campo aplicado en el retorno de la voltametría, en éste punto el campo eléctrico asociado a éste potencial no dispondrá de la energía necesaria para promover el crecimiento del óxido, ya que esta fue consumida en el barrido realizado en dirección positiva; implicando que la disminución continua del campo eléctrico por aumento del valor absoluto pero en sentido opuesto del potencial, produzca la anulación del momento dipolar local en la interfase del material. El campo capaz de anular la polarización es llamado campo coercitivo (E_r) [69]. Los dominios (región en que los dipolos se alinean en el mismo sentido del campo) tornan su orientación de tal forma que la contribución de cada uno anula el momento dipolar del material en su conjunto, mermando así la conducción del material [69].

Por su parte, la señal observada en la voltametría a $0,40V$ (vs. ENH) se debe a la formación de una especie meta-estable de titanio, lo cual resulta probable desde el punto de vista termodinámico, dado el diagrama de Pourbaix para el sistema $Ti-H_2O$ [63] (Figura 24).

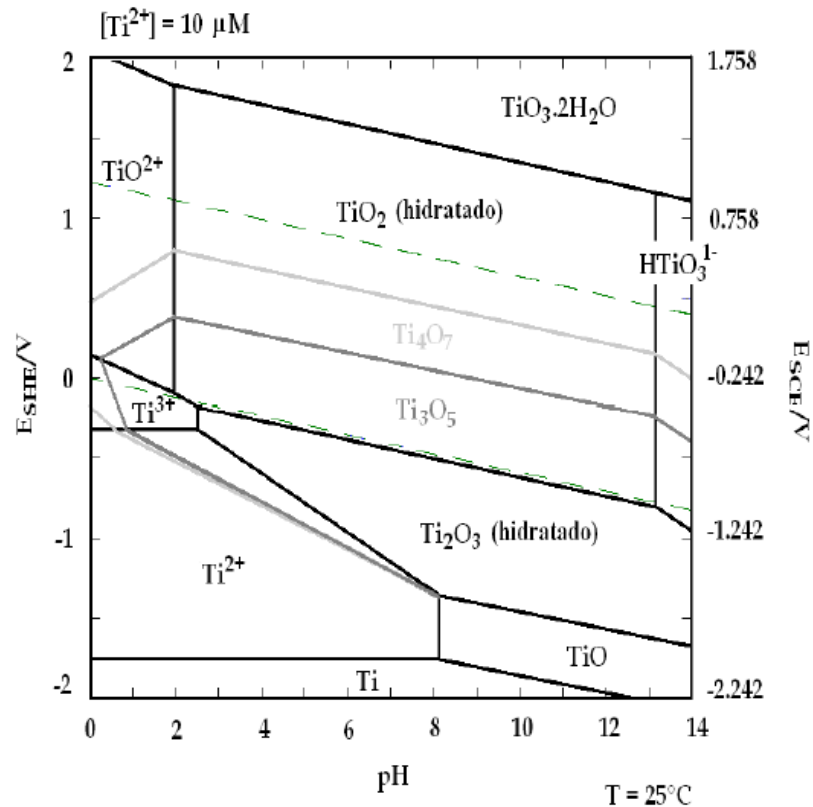


Figura 24 Diagramas de Pourbaix para el sistema Ti-H₂O, construido con los datos termodinámicos reportados en las referencias: [70,71]. La concentración de especies disueltas equivale a 10 μM y la temperatura es de 25°C..

Un comportamiento voltamétrico, como el evidenciado en la Figura 23 denota el crecimiento de una capa de óxido que presenta continuidad eléctrica en la región de potencial estudiada [23, 61]. Hecho que puede constatarse al observar la Figura 25, donde se presentan voltametrías cíclicas consecutivas realizadas hasta diversos potenciales finales (2V, 4V y 6V vs. ENH), que no se insertan entre sí, es decir una vez culminado un ciclo voltamétrico el otro comienza al potencial donde se alcanzó el máximo de densidad de corriente del anterior; sin superposición de las señales, lo que implica que no existen procesos de pérdida del material semiconductor por disolución de la película [60].

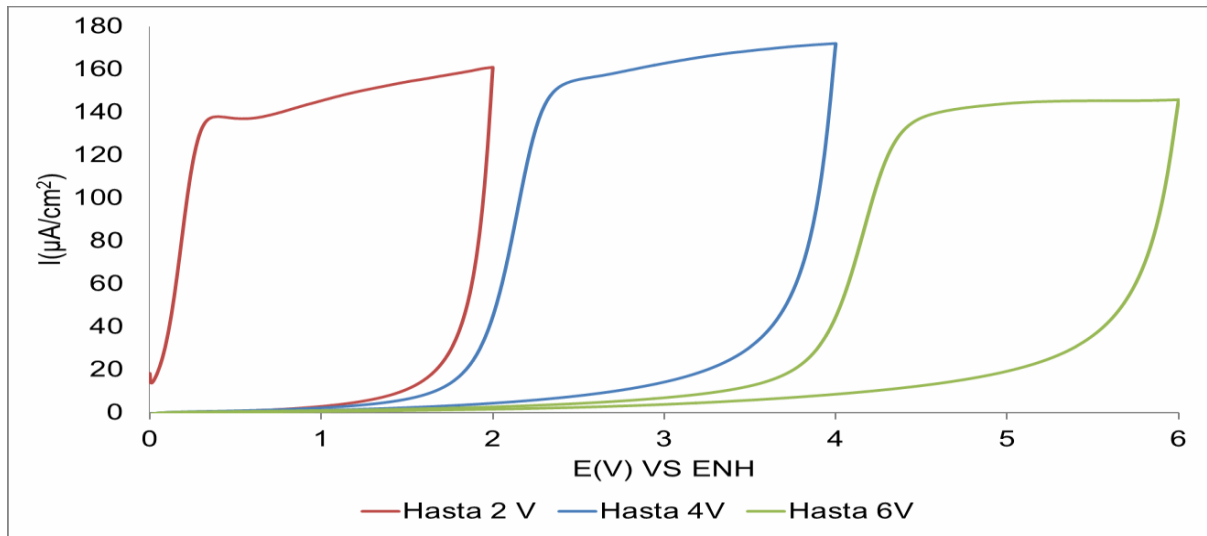


Figura 25 Voltametrías cíclicas para la formación de electrodos de TiO_2 a diferentes intervalos de potenciales, donde se incrementó el límite anódico de forma consecutiva. Velocidad de barrido empleada es de 20 mV/s

De acuerdo a los principios de la teoría para el crecimiento a campo alto, la carga transferida durante la anodización y por tanto el espesor, son linealmente proporcionales con respecto al potencial aplicado [52]. Esto puede evidenciarse superponiendo los gráficos de la figura 23 y figura 25 (ver figura 26), debido al hecho que las voltametrías realizadas hasta potenciales de 2V, 4V y 6V (vs. ENH) se encuentran inscritas en la voltametría realizada hasta un único potencial final de 6 V vs. ENH; de ahí considerando que la integral de las voltametrías (área bajo la curva) es proporcional a la carga transferida se demuestra que el crecimiento de la película de óxido responde a la ley de altos campos. Se debe notar que el proceso bajo estudio es una transformación electroquímica en estado sólido, por tanto, se espera que tenga una cinética relativamente lenta; de ahí que en los estudios voltamétricos la variación lineal del potencial con respecto al tiempo en una perturbación tipo rampa, acarree un efecto dinámico con la velocidad de barrido, por ejemplo, si la velocidad de barrido fuese infinitamente lenta, la suma del área de las voltametrías inscritas tenderían exactamente el valor del área de la voltametría realizada al intervalo más amplio [52]. Bajo las consideraciones experimentales del presente

estudio, el resultado descrito en la Figura (26), refleja la fenomenología del crecimiento de la película de óxido por anodización a altos campos.

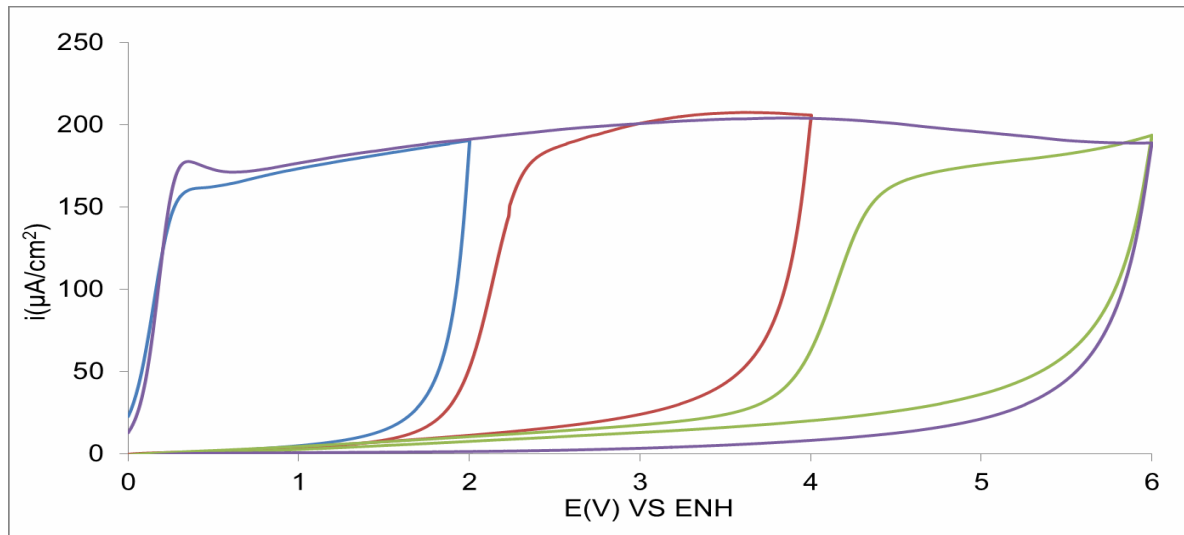


Figura 26 Superposición de las voltametrías cíclicas para el crecimiento de la película de óxido.

En la Figura 27a se presentan cronoampererometrías correspondientes al crecimiento de películas de TiO_2 a diferentes potenciales, seleccionados de acuerdo a la voltametría de la Figura 23; el decaimiento continuo de la corriente hasta un valor estacionario es propio del crecimiento de películas de óxidos no porosas (Apéndice C) [10]. De acuerdo a la Figura 27a, un valor estacionario de corriente, se alcanza a tiempos menores de 20s. Al integrar y obtener el área bajo la curva de las cronoamperometrías presentadas, se determinó la carga transferida y se graficó en función del potencial aplicado obteniéndose una relación lineal (Figura 27b), que se corresponde con lo estipulado por la ley de crecimiento a campo alto donde el espesor de la película de óxido es determinado por el potencial aplicado, guardando una relación lineal con este último [52,60]. La carga media obtenida para el caso de las películas sintetizadas por triplicado a un potencial de 3V, fue de , lo que de acuerdo con la ecuación (C7) implica un espesor medio de 28,9nm, este valor constituye una primera estimación ya que el consumo de carga durante la anodización pudiese no provenir solo de la reacción de interés si no de procesos

asociados a la conducción del dieléctrico o a caídas de potencial por reacciones de inserción de protones en la película [52].

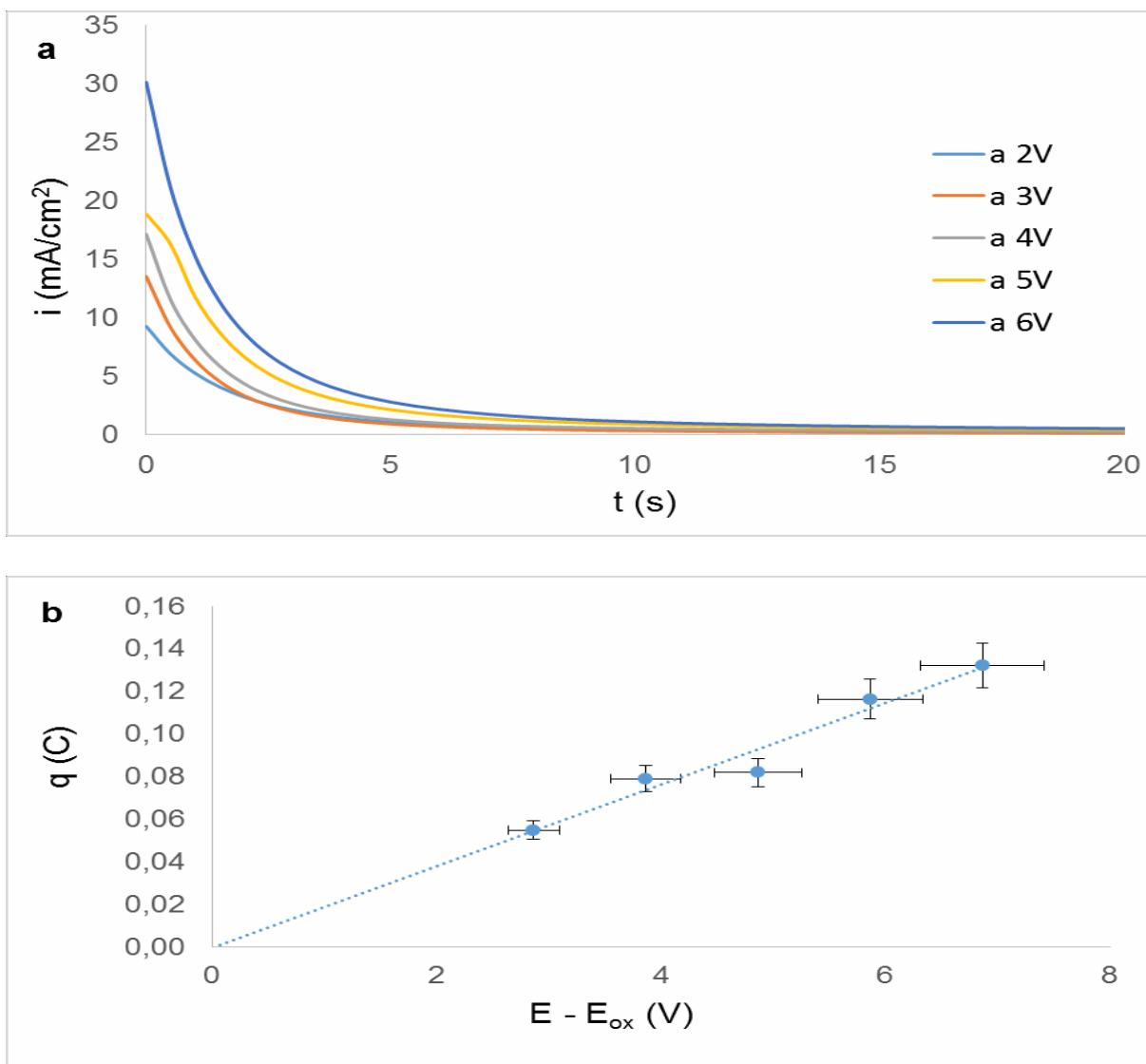


Figura 27 (a) Decaimiento de la densidad de corriente en función del tiempo para el crecimiento de películas de TiO₂ por cronoamperometría a diferentes potenciales, en una solución 0,21m/V en Na₂HPO₄ y 0.25M Na₂SO₄ (b) Comportamiento lineal de la carga vs. el potencial aplicado para la síntesis cronoamperométricas reportadas en la figura 27a.

Comportamiento capacitivo de películas semiconductoras

Se ha descrito que la existencia de trampas superficiales, pueden tener implicaciones en la eficiencia de sistemas limitados por transferencia de carga, puesto que estas condicionan la disponibilidad de portadores en la banda de conducción para inducir reacciones superficiales (caso fotocatalisis mediante el uso de semiconductores). Este fenómeno puede ser parametrizado en función de la evaluación de la magnitud de constantes cinéticas relacionadas al *trapping* de portadores de carga al estado superficial (βn), y al *detrapping* (ϵn) a la banda de conducción mediante el uso de voltametría cíclica, esto si se toman las películas de TiO_2 sintetizadas como semiconductores nanométricos, donde la densidad de estados es baja, por lo que $C_{\text{solid}} \ll C_H$; en tales condiciones la capacitancia total es descrita por la capacitancia de la región de carga espacial, la cual viene dada por la ecuación de Mott – Schottky (Ecuación 2) [16,35]. En interfases de películas nanométricas semiconductoras | electrolito, la capacitancia del sólido está asociada a la “capacitancia química”, teniendo entonces que [16]: C

(ecuación 11).

La Figura 28 muestra voltametrías que ilustran el comportamiento capacitivo, debido a la presencia de estados superficiales propio de semiconductores nanométricos [16,36] como es el caso de las películas de - Anatasa sintetizadas por anodización a altos campos (la reproducibilidad de estas señales fue ensayada, el lector puede remitirse al apéndice D de este trabajo).

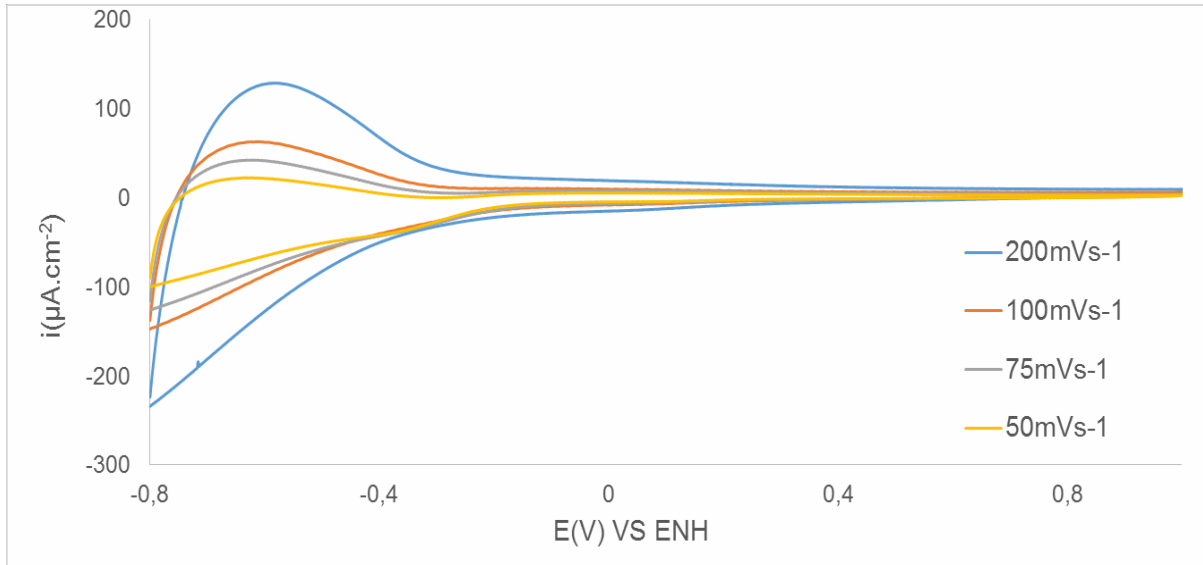


Figura 28 Voltametrías cíclicas en oscuridad a diferentes velocidades de barrido para película nanométrica de TiO_2 - Anatasa sintetizada por anodización a altos campos seguido de tratamiento térmico de 450 °C.

Las voltametrías empiezan a un potencial de 0 V (vs. ENH), el barrido se realizó inicialmente hasta llegar a 1 V (vs. ENH), luego de regreso se llegó a un potencial de -0.8V (vs. ENH) para finalmente retornar al potencial de partida 0V (vs. ENH). En lo que concierne al barrido en la dirección catódica después de alcanzado 1V (vs. ENH) se observa una señal que corresponde al llenado de estados superficiales; proceso donde no se evidencia la presencia de un pico puesto que el *trapping* de elementos de carga (β_n) asociados al material de electrodo es rápido, mientras que al invertirse el potencial hacia la dirección anódica (a -0.8V) se observa la aparición de un pico a un potencial de -0.6V aproximadamente, éste perfil exponencial de corriente corresponde al *detrapping* de portadores de carga, en este sentido resulta pertinente señalar que las voltametrías obtenidas en la figura 28 constituyen una evidencia fenomenológica de la presencia de estados superficiales en sustratos semiconductores nanométricos. Este comportamiento de acuerdo a lo reportado por Bisquet et al. (2013) puede interpretarse como un caso límite en sistemas controlado por transferencia de carga, donde la cinética en el vaciado de estados superficiales (ϵ_n) es lenta; por lo que el tiempo de residencia de los portadores de carga en la región de carga espacial se incrementa [15], esto constituye en el campo de la fotocatalisis una condición que disminuye la eficiencia, debido a que se promueve un

aumento en la probabilidad de recombinación, mermando el tiempo de vida media del par electrón – hueco en la región de carga espacial. Tomando una solución aproximada de las ecuaciones presentada por estos autores [15] (ecuación 21) y sustituyendo en ésta los datos experimentales arrojados por las voltametrías de la Figura 28 por triplicado (con placas anodizadas diferentes) a cada velocidad de barrido, se realizó una primera estimación del valor medio del parámetro cinético asociado al *detrapping*: $\tau_{\text{detrapping}}^{-1}$ y la constante asociada al trapping: k_{trapping} (considerando la relación $k_{\text{trapping}} = \tau_{\text{trapping}}^{-1}$). Para ello el valor del potencial de pico (E_p) de cada voltametría realizada fue estimado aproximando una función cuadrática en el dominio de potencial correspondiente al pico en cuestión y encontradas sus raíces reales.

$$E_p = E_{\text{ref}} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{I_p}{I_0} \right) \quad (21)$$

El ancho del pico en las voltametrías de la Figura 28, supera los 52mV lo que indica que estas señales no corresponden a un nivel monoenergético [16], sino más bien a una distribución de estados cercanos a la energía de la banda de conducción, por lo que la capacitancia química de la banda conducción contribuye mayoritariamente a la capacitancia química total del sistema semiconductor [16,10]. Lo que, en fotocatalisis heterogénea implica que la despolarización asociada al proceso de reducción en la banda de conducción pueda ser representativa [10].

La Figura 29 muestra la normalización de la densidad de corriente de las señales correspondientes a las voltametrías presentadas en la Figura 28 con respecto a la velocidad de barrido, la superposición de las curvas considerando el error experimental (< 4%), corrobora la naturaleza capacitiva de la señales voltamétricas obtenidas, permitiendo tomar como inexistentes limitaciones por procesos difusivos. En la región catódica, es posible distinguir un incremento de las señales con la disminución de la velocidad de barrido, lo cual es atribuible, de acuerdo a lo reportado por Olivia, F. et. al. (2002), a una reacción electrocatalizada para la inserción de hidrógeno en la película de TiO_2 [72], debe notarse que esto no afecta la naturaleza de la señal capacitiva observada (Anexo D, ecuación 30), simplemente

indica la ocurrencia de dos procesos de forma paralela: acumulación de carga e inserción de hidrógeno.

(30)

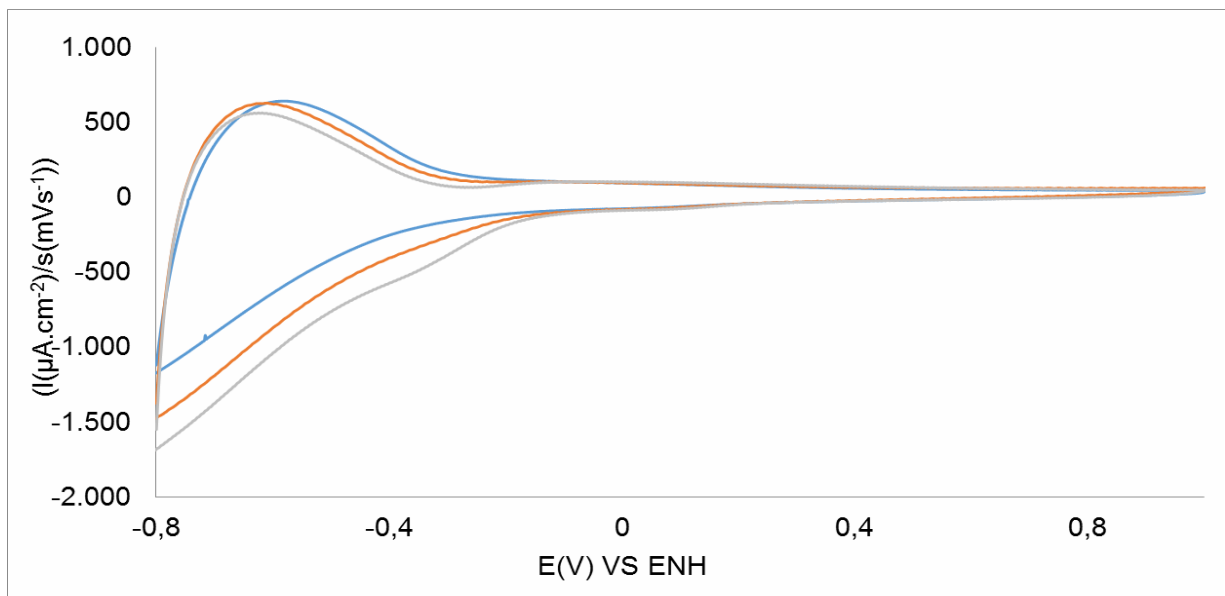


Figura 29 Normalización de la señal de corriente para voltametrías cíclicas con la velocidad de barrido ($(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})/(\text{s}(\text{mVs}^{-1}))$), para una película de *TiO* - Anatasa.

En la Figura 30 se muestran las voltametrías correspondientes a la Figura 28 representadas en función del tiempo a diferentes velocidades de barrido (densidad de corriente vs. tiempo); el área bajo la curva en la región catódica está asociada a la carga transferida durante el *trapping* a estados superficiales, mientras que el área bajo la curva en la región anódica está asociada con la carga transferida en el proceso de *detrapping*. Se espera que la carga total para estos procesos sean iguales, pero es claro que la carga en la región catódica resulta mayor, esta desviación puede deberse a la reacción superficial para la inserción de hidrógeno (Ecuación 30) [72].

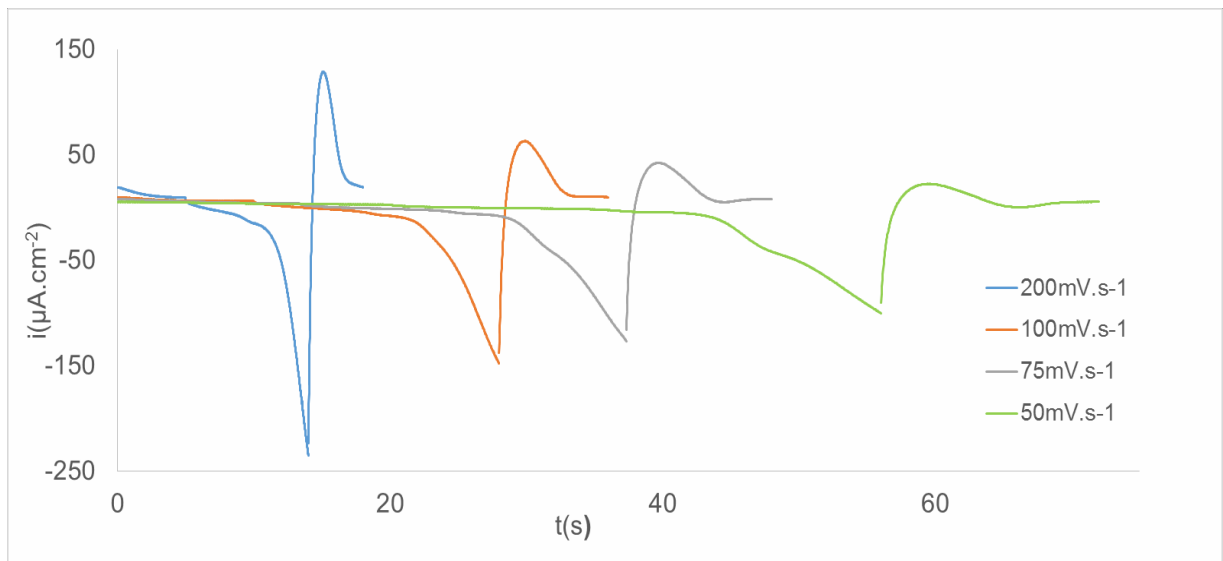


Figura 30 Voltametrías en función del tiempo a diferentes velocidades de barrido para película de TiO_2 - Anatasa sintetizada.

Ha sido discutido ampliamente el origen de los estados superficiales; cálculos teóricos apuntan a que se deben a la superposición de las funciones de onda que describen al semiconductor en la región de discontinuidad (donde termina el material y comienza la fase que contiene al electrolito), en este sentido la naturaleza de estas trampas superficiales, está condicionada por la geometría del material en dicha discontinuidad, las interacciones de tipo electrostático entre el electrolito y la superficie, así como, por la afinidad química de las especies en el electrolito para formar enlaces con los átomos del electrodo en la superficie, por la porosidad y defectos superficiales (bordes de grano) del semiconductor [13,14]. A escala nanométrica, es decir en películas cuyo espesor es menor al de la región de carga espacial; poros y bordes de grano conducen a cambios en la conductividad de la especie semiconductor, lo que se traduce en la aparición de regiones de acumulación de carga que son teorizadas como estados superficiales [16]. En la Figura 31 se muestra micrografías (MEB) tomadas a una película de - Anatasa sintetizada por anodización a altos campos a un potencial de 3V, de acuerdo al protocolo descrito en la sección de metodología experimental (1.3). Las micrografías muestran una película con una distribución heterogénea de poros, tal que no resulta

elemental definir un tamaño de poro ni un ordenamiento característico, ahora bien los ensayos voltamétricos y cronoamperométricos presentados en secciones anteriores demuestran que el origen de esta porosidad no está relacionado a la condición de potencial utilizada para la síntesis, por lo que esta puede ser asociada a un ataque químico durante el proceso de decapado con ácido clorhídrico concentrado realizado a la placa de titanio al inicio de cada experimento; en este sentido durante el crecimiento del solo se reprodujo una condición superficial ya existente. Es importante señalar que este alto grado de porosidad es deseado para superficies catalíticas, puesto que se ve incrementada la relación área / volumen, lo cual en general mejora la eficiencia en catálisis heterogénea.

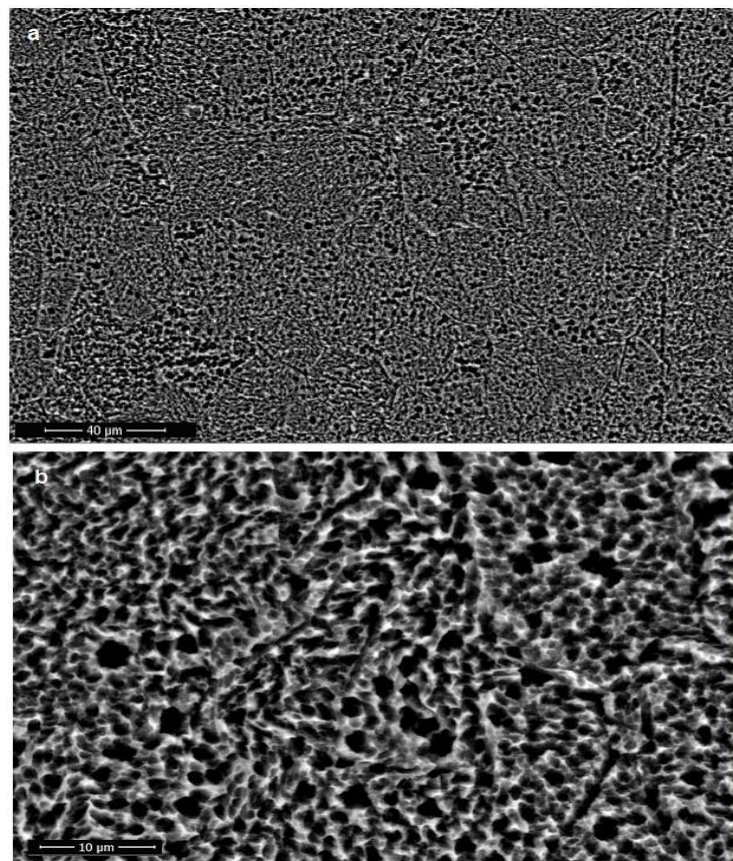


Figura 31 Películas TiO_2 - Anatasa sintetizadas por anodización a altos campos, en una configuración de tres electrodos, a pH 7, a un potencial de 3V (tratamiento térmico 450°C): Panorámica 1700x (a), 6500x (b). Condiciones: Bajo vacío, 20,00kV. *Centro de Microscopía Electrónica Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias.*

Por último, en la Figura 31 se puede observar un número importante de bordes de granos, es decir zonas en la superficie de la película donde el crecimiento periódico del material perdió su continuidad. El análisis de voltametrías cíclicas en oscuridad para electrodos de Degussa - P25, sobre los cuales se promovió una adsorción previa de azida, permitió a Jankulovska, M. et. al (2012) concluir que la presencia de adsorbatos induce carga, en los estados superficiales que son detectables por voltametría cíclica; sus resultados asientan la noción de que los estados superficiales pueden estar relacionados con los bordes de grano [13], estando estos localizados entre dos nanocristales adyacentes de acuerdo a la Figura 32, puesto que se espera que adsorbatos pequeños como las azidas puedan adsorberse preferiblemente en esos sitios, en este sentido debido a la particular localización de los electrones en esas regiones, los bordes de grano están íntimamente relacionados con los procesos de transporte, transferencia y recombinación en semiconductores [13]. Este pareciera ser el caso del nanomaterial sintetizado por anodización a altos campos.

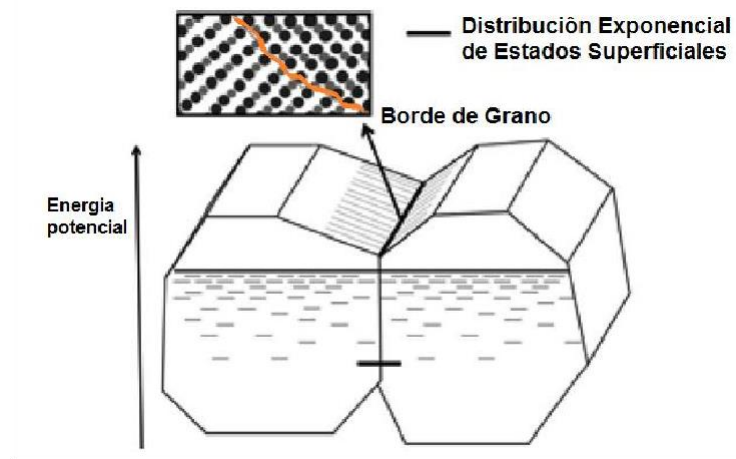


Figura 32 Esquema que ilustra la distribución de estados superficiales en bordes de grano [13].

Sobre la transferencia electrónica en sistemas fotocatalíticos

Con el objetivo de elucidar si los estados superficiales observados en el electrodo de TiO_2 - Anatasa sintetizado por anodización a altos campos, tienen relación con la despolarización desde la banda de conducción hacia un aceptor de electrones, se evaluó la cinética de formación de radicales hidroxilos a través del seguimiento de una reacción rápida con una molécula atrapa-radical. La cinética de oxidación de agua para la formación sobre una película porosa de dióxido de titanio, es un proceso que puede ser aproximado a un comportamiento cinético de *pseudo* primer orden.

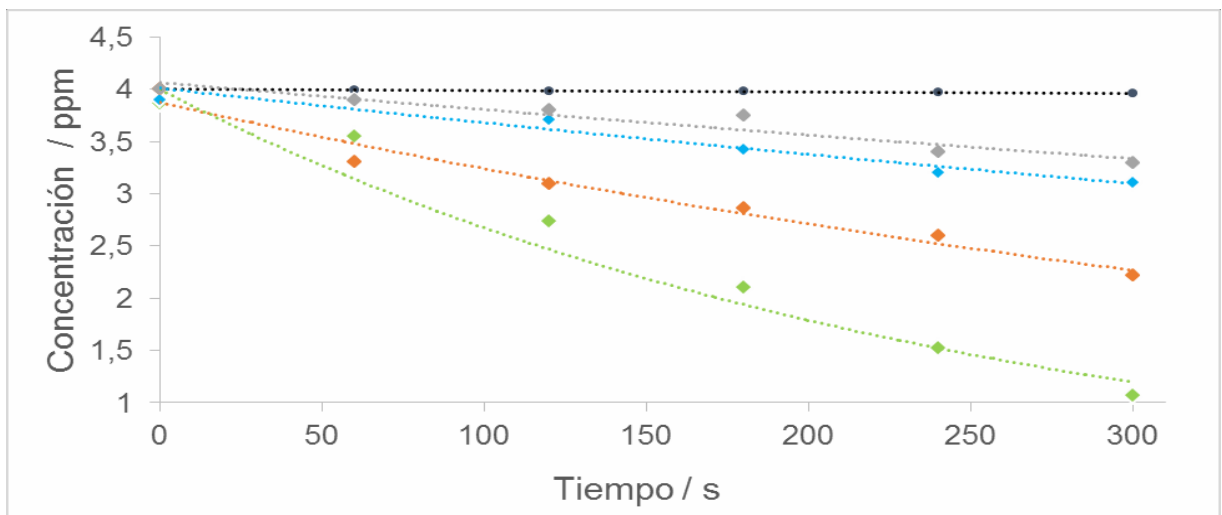


Figura 33 Comportamiento cinético de la disminución de RNO, sobre una película de TiO_2 iluminada con radiación UV inmersa en soluciones de diferentes aceptores: verde H_2O_2 , naranja O_2 , azul CN^- , gris Fe^{3+} respectivamente. En una solución pH 7, 4 ppm de RNO, 1mM de la especie aceptora de electrones.

En la Figura 33, se evidencia que la concentración del atrapa-radical (RNO) decae en función del tiempo, siguiendo un perfil exponencial en presencia de diferentes aceptores de electrones $[\text{H}_2\text{O}_2]^{-1}$ $[\text{O}_2]^{-1}$ $[\text{CN}^-]^{-1}$ $[\text{Fe}^{3+}]^{-1}$ siendo el decaimiento más pronunciado en el caso de peróxido de hidrogeno como aceptor de electrones, bajo un régimen cinético que en una primera aproximación puede considerarse de *pseudo* primer orden. En tal sentido la generación de $\cdot\text{OH}$, sigue ese mismo

comportamiento exponencial con respecto al tiempo, entendiendo la velocidad de reacción entre el atrapa-radical y el H_2O_2 es rápida, $k_1 \gg k_2$; mientras que al estar las constantes de reacción de segundo orden entre radicales hidroxilos y diferentes compuestos orgánicos en el orden de $1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [68], no se esperan limitaciones cinéticas asociadas al proceso de oxidación en la banda de valencia.

De graficar el logaritmo neperiano del cociente de la concentración ($C(t)$) y la concentración inicial ($C(t=0)$) del atrapa-radical en función del tiempo (considerando los datos arrojados en la Figura 33), teniendo esta última un valor de 4ppm para todos los ensayos, se obtuvieron las constantes de *pseudo* primer orden para la oxidación de la especie RNO en presencia de los diferentes aceptores, considerando la relación área del electrodo/volumen del sistema estudiado.

Las constantes de pseudo primer orden se emplearon en primera aproximación para evaluar en orden de magnitud el postulado del modelo planteado, el cual busca dar un paso en el entendimiento de la relación que existe entre la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas, la presencia de estados superficiales y los parámetros termodinámicos asociados al medio electrolítico desde un punto fenomenológico tomando como variable de control el potencial redox de la especie aceptora, en tal sentido se sabe que las constantes cinéticas calculadas para tal fin pudiesen estar sujetas a cierta incertidumbre dada la complejidad de procesos que tienen origen en la interfase semiconductor los cuales hasta ahora son de cinética desconocida [39], por ejemplo en el caso de superficies porosas la heterogeneidad en la distribución de poros pudiese conducir a que la absorción de radiación no sea homogénea en el área irradiada.

En este sentido, de acuerdo a lo planteado en secciones anteriores, se tienen consideraciones experimentales que derivan en la posibilidad de tomar estas constantes de oxidación como las constantes de transferencia electrónica de reacciones fotocatalíticas en estado estacionario; claro al ser la oxidación del RNO muy rápida, el proceso se encuentra condicionado cinéticamente por el paso de reducción, lo cual tiene sentido de acuerdo a la evidencia presentada en la

Figura (33) donde se observa un incremento más pronunciado de la tasa de cambio de la concentración con respecto al tiempo al aumentar el poder oxidante de la especie aceptora (Figura 22).

Nótese que una correspondencia estadística, superior al 90% de los datos experimentales dejan en evidencia dicha tendencia, la cual se puede asociar al complejo escenario de procesos químicos que ocurren durante la fotocatalisis heterogénea.

Es impotente señalar, que el incremento en las velocidades de reacción en los resultados presentados, se considera solo debida a un aumento en la constante de transferencia electrónica; al realizar los experimentos bajo agitación de la solución se garantizó la compensación de los aportes a la velocidad de reacción por el establecimiento de un perfil de concentración entre la superficie y la solución. Así como que fue estimada la potencia real de trabajo de la fuente LED sobre la superficie de TiO_2 , con un radiometro Solar Ligth radiometer modelo PMA2100, a fin de elucidar si esta resultaba comparable entre los diferentes medios electrolíticos utilizados, los cuales se saben que poseen diferentes coeficientes de absortividad molar; resultando que la irradiancia real de luz UV promedio que incide sobre el material sumergido, para los diferentes medios, estuvo entre 13 y 15 mW/cm^2 para una distancia fija de irradiación (sección fija de solución irradiada), lo cual nos dice que si bien en general hay una pérdida de potencia dada la naturaleza óptica del medio, esta es de solo de un 14% como máximo, cuando se comparan los diferentes medios entre sí, por tanto, la absorción y/o dispersión por parte del electrolito es despreciable frente a la iluminación suministrada, por lo que la condición experimental evaluada tiene sentido para lo planteado y lo obtenido en este proyecto.

Una reacción en fotocatalisis heterogenea puede ser interpretada como un sistema cerrado de transferencia de portadores de carga donde ésta es iniciada por la incidencia de radiación que permite la promoción de portadores a la banda de conducción (CB), en la cual estos son de manera dinámica transferidos a un estado

superficial, para luego ser inyectados nuevamente en la banda de conducción, después de haber transitado un medio químico ávido de electrones (Figura 34). Termodinámicamente esto ocurre debido a que la energía libre en iluminación ($G_{\text{iluminación}}$) es menor que la energía libre en oscuridad ($G_{\text{oscuridad}}$), lo que implica un cambio negativo de la energía libre y por tanto espontaneidad. Este hecho supone que debe existir compatibilidad termodinámica entre el medio químico y el semiconductor, para que así tengan origen ambos procesos: el proceso de oxidación y el de reducción [54]. Los supuestos de éste trabajo parten del hecho que esta compatibilidad en el caso de la reducción, es tal que requiere una mayor energía de activación para ser promovida, por tanto considerando un sistema cerrado el flujo de portadores estará sujeto a la transferencia de carga desde y hacia la banda de conducción.

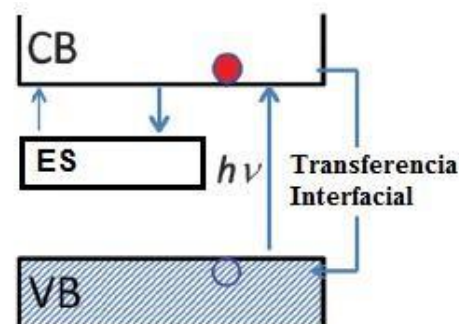


Figura 34 Esquema para la transferencia de carga en fotocatalisis, considerando estados superficiales (ES).

De acuerdo a lo discutido anteriormente, a continuación se presentara una descripción para reacciones fotocatalíticas cuya cinética se encuentra controlada por el paso de reducción, lo que implica un sistema donde el flujo de portadores estará condicionado por la transferencia de carga desde y hacia la banda de conducción, siendo esta transferencia dependiente de dos aspectos: de la naturaleza termodinámica del medio electrolítico, así como de parámetros asociados a la acumulación de carga en la especie semiconductor. Esto mediante razonamientos que constituyen una extensión de los principios clásicos de la cinética química (Ecuación de Arrhenius y Teoría de Eyring [46]) aplicados a sistemas fotocatalíticos.

El flujo de electrones a lo largo de una interfase, el cual es la velocidad de reacción electroquímica, viene dado por:

$$(32)$$

Donde es la densidad de corriente. Para reacciones fotocatalíticas la ecuación (32) se supondrá como igualmente válida, solo que en este caso la fuente generadora de pares electrón-hueco no es el potencial si no la intensidad de radiación. En esta expresión corresponde a la concentración de la especie aceptora de electrones en el electrolito, la concentración de portadores de carga en la banda de conducción y k_0 la constante de transferencia electrónica a sobrepotencial cero, es decir, la tasa de transferencia en ausencia de fuerza impulsora, dicho en otros términos, la condición donde el nivel de Fermi del aceptor es igual a la energía de la banda de conducción. Entonces la velocidad para la reducción puede ser escrita conforme a la siguiente expresión:

$$(33)$$

En la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos la oxidación y reducción son procesos que ocurren de manera simultánea buscando la preservación del principio de electroneutralidad, esto implica que en estado estacionario se pueda considerar la velocidad de oxidación como igual a la velocidad de reducción, así como, constante la concentración de portadores en la banda de conducción (a una intensidad de radiación dada) [50]. Haciendo esta salvedad y considerando rápida la cinética de adsorción de la especie a oxidar y la de la especie aceptora (no contribuyentes a la minimización de la energía libre en el estado de transición), se puede tratar la reducción, es decir, la transferencia de carga a la especie aceptora (C_{re}), como el paso lento en la oxidación fotocatalítica de un compuesto RH_2 . De manera que:

$$C \quad \text{—} \quad (34)$$

Donde k_2 es la constante de transferencia bajo condición de equilibrio.

El consumo y disponibilidad de electrones en la banda de conducción, en estado estacionario dependerá de la intensidad de radiación absorbida por el elemento semiconductor, de la velocidad con la que ocurra la oxidación y la reducción; de la recombinación superficial y de la dinámica de llenado y desocupación de estados superficiales; considerando estos aspectos se calculó el número de portadores de carga en la banda de conducción en estado estacionario (n_s), (si el lector se encuentra interesado en el Apéndice B de este trabajo se presenta una descripción detallada de este cálculo) siendo esta:

$$n_s = \frac{1}{4} \left(\sqrt{Z^2 + 4k_3k_1} - Z \right) \quad (35)$$

donde el parámetro Z es una combinación lineal de las constantes cinéticas asociadas al *trapping* y al *detrapping* de estados superficiales (k_2), g la intensidad de radiación incidente, k_3 la constante de recombinación superficial y k_1 / k_3 , siendo k_1 la constante de reducción en condición estacionaria, k_3 la constante de oxidación de la especie RH_2 en estado estacionario y la concentración de la especie a oxidar RH_2 (ver Apéndice B). La ecuación (35) demuestra que estados superficiales pueden condicionar la población de electrones en la banda de conducción, de ahí para la descripción cinética de sistemas fotocatalíticos donde la transferencia de carga constituye el paso lento, de acuerdo a la ecuación (33) se planteó la siguiente hipótesis: **no todos los portadores de carga disponibles en la banda de conducción en estado estacionario (n_s) son energéticamente accesible para ser transferidos**, dicha disponibilidad seguirá una distribución donde la fuerza impulsora la constituye la magnitud de la brecha energética entre el nivel de Fermi de la especie aceptora y la banda de conducción, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_f - E_c}{k_B T}\right)} \quad (36)$$

Donde E_F es el potencial redox del aceptor y E_{CB} el potencial de la banda de conducción. Esto permite redefinir la ecuación (33) y (34), y estimar la constante aparente para un sistema fotocatalítico, donde la reducción constituye el paso lento, de manera que pueda entenderse como la constante de transferencia electrónica para dicho sistema.

$$\frac{k_{tr}}{C} = \frac{C}{C} \quad (37)$$

De ahí que:

$$\ln \left(\frac{k_{tr}}{C} \right) = \ln \left(\frac{C}{C} \right) \quad (38)$$

En la figura (36) se muestra un gráfico del logaritmo neperiano de las constantes de transferencia electrónica, obtenidas experimentalmente para reacciones fotocatalizadas donde el paso de oxidación se considera rápido en presencia de diferentes aceptores de electrones [6] (Figura 34), en función de la diferencia entre el potencial de Fermi del aceptor (E_F) (potencial de equilibrio de la semireacción de reducción) y el potencial de la banda de conducción (E_{CB}). Este gráfico describe una línea recta donde los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente al comportamiento predicho por la ecuación (38), donde el intercepto se encuentra asociado con la constante de transferencia bajo condición de equilibrio (k_{tr}^0), es decir una condición a la cual el nivel de Fermi del aceptor se iguala a la banda de conducción en ausencia de fuerza impulsora ($\Delta E = 0$), teniendo unidades de ($\text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) ésta constante ha sido interpretada por Gosavi, S y Marcus, R. A. (2000) como la probabilidad de transferencia de un electron en una matriz electrónica dada, matriz que dependerá de parámetros geométricos y de la naturaleza de la especie donadora y aceptora [49,73].

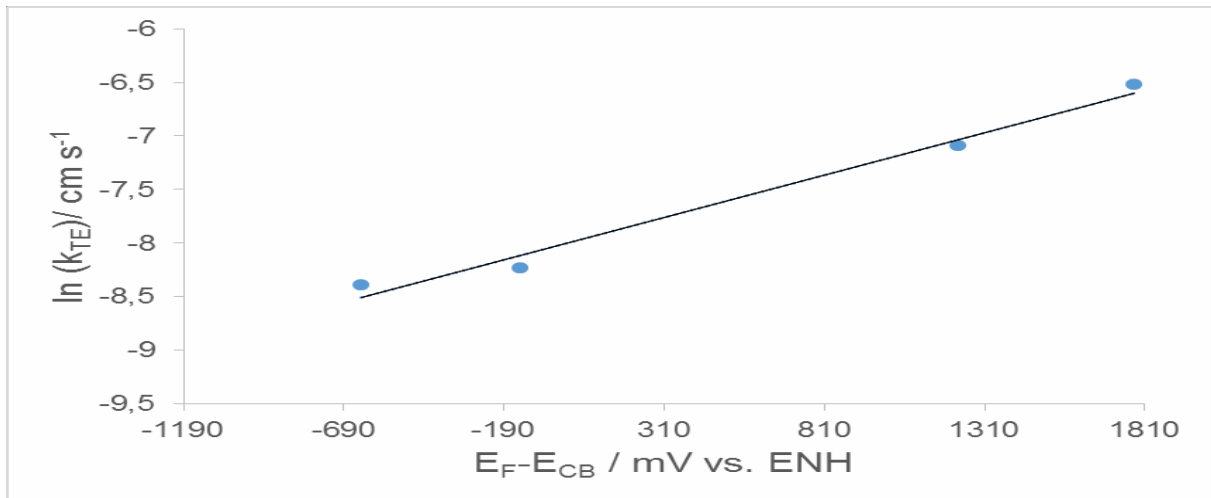


Figura 35 Comportamiento lineal del logaritmo neperiano de las constantes de transferencia electrónica para diferentes aceptores k_{TE} en función de $(E_F - E_{CB})$. El valor de $E_{CB} = 599 \text{ mV}$ fue tomado de la literatura, para películas de *TiO* sintetizadas y tratadas en las mismas condiciones experimentales [74]. ($R^2 = 0,9843$; $Y = 0,0008x - 8,0039$), con $1/(N_A k_B e T) = 0,0005$ y $n_s k_0 = 2992 \text{ cm.s}^{-1}$

El intercepto del gráfico correspondiente a la Figura (35), también está relacionado con la densidad de portadores en la banda de conducción en estado estacionario (n_s) (cm^{-3}), la cual depende de la intensidad de radiación y de los parámetros del semiconductor asociados al llenado y vaciado de estados superficiales (β_n y ϵ_n) (ver ecuación 35). De estos resultados se derivan al menos tres ideas destacables: en primer término se unifica la idea de que los procesos de reducción tiene implicaciones en la cinética de sistemas fotocatalíticos, mediante un modelo simple que responde y permite interpretar la evidencia experimental presentada en esta investigación, así como la aportada por otros autores como es el caso de Bahnemann D.W. et al. (2011) [21]; en segundo término abre la posibilidad de relacionar los parámetros propios de la fase condensada en estado sólido (caso de películas semiconductoras porosas sintetizadas por altos campos) con el papel de estas superficies en la eficiencia fotocatalítica, y en tercer término se plantea la relación entre las propiedades termodinámicas de la fase electrolítica y la velocidad de transferencia electrónica para sistemas fotocatalíticos.

La Figura (35), corresponde a una correlación lineal de energía libre donde la evolución de un parámetro cinético como lo es la constante de transferencia electrónica para el sistema estudiado, es registrada como función de una coordenada relacionada con la termodinámica del medio electrolítico, es decir el potencial de la especie aceptora. Tal comportamiento, resulta análogo a las correlaciones predichas por otros modelos, como es el caso de la ecuación de Butler Volmer, el modelo de Marcus y el modelo de Eyring [46, 49, 64], por tanto, dicha tendencia puede ser entendida en el contexto de la fotocatalisis como una manifestación fenomenológica de una determinada fuerza impulsora, que responde desde el punto de vista matemático a la ecuación 38. Ahora bien una distinción entre la descripción aquí presentada para sistemas fotocatalíticos controlados por transferencia de carga en presencia de estados superficiales y la forma matemática correspondiente a otras interpretaciones, amerita una inspección cuantitativa de la ecuación 38, para ello se realizó un cálculo aproximado del parámetro $n_s k_0$, estimando el valor promedio de $\frac{3}{3}$ entre los diferentes medios utilizados aplicando la ecuación (35) mediante la sustitución de datos reportados en la literatura [21,50,68] así como de las constante de llenado y vaciado de estados superficiales calculadas con datos voltametricos. Se realizó el producto de este último con el valor promedio reportado por la literatura para k_0 en el caso de semiconductores ($\frac{4}{4}$ [74,75], y se comparó el producto $n_s k_0$ con el obtenido del intercepto de la Figura (35), encontrado que los valores están en el mismo orden de magnitud. Esto demuestra, al menos en una primera estimación, que la transferencia electrónica en el caso de semiconductores nanométricos, puede ser relacionada cuantitativamente con la dinámica de vaciado y llenado de estados superficiales, es decir con parámetros propios de la fase condensada, y que el análisis cinético planteado en este trabajo permite relacionar la constante de transferencia electrónica con una fuerza impulsora asociada a la naturaleza de la fase electrolítica, constituyendo esto un planteamiento fenomenológico más realista y riguroso para describir la fotocatalisis heterogénea.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron exitosamente películas de TiO_2 por anodización a campo alto, sobre sustratos de titanio, fijando un potencial de 3V (vs. ENH) en una solución de 0.21% de Na_2HPO_4 m/V. Estas presentaron una respuesta voltamétrica reproducible en oscuridad, propia del comportamiento capacitivo de electrodos semiconductores mesoscópicos debida a la carga y descarga de estados superficiales, descartándose contribuciones por procesos de transporte. Los ensayos por voltametría cíclica permitieron calcular, en una primera aproximación, la constante de velocidad correspondiente a la descarga de estados superficiales: .

Las películas de TiO_2 presentaron una distribución heterogénea de poros, así como un número significativo de bordes de grano, cuando se les observó por microscopía electrónica de barrido. Los ensayos electroquímicos demostraron que dicha porosidad no se presenta por efecto del potencial, siendo atribuible a un ataque químico durante el tratamiento inicial del electrodo de titanio con ácido clorhídrico concentrado.

El protocolo, aproximaciones y condiciones experimentales empleadas, para la determinación de las constantes de transferencia de carga en sistemas fotocatalíticos, resultaron congruentes con el modelo presentado para la descripción cinética de reacciones fotocatalíticas donde se considera cinéticamente favorecido el proceso de oxidación, limitando así, el proceso de reducción.

La transferencia de carga tiene implicaciones en el comportamiento cinético de reacciones fotocatalíticas, ya que la constante de velocidad en sistemas limitados por el paso de reducción presenta una dependencia exponencial con el potencial de la especie aceptora de electrones. Considerando el modelo cinético planteado, no todos los portadores de carga disponibles en la banda de conducción son accesibles energéticamente durante una reacción fotocatalítica. El número de portadores de carga en la banda de conducción en estado estacionario es un parámetro que está

relacionado con la carga y descarga de estados superficiales, así como con la intensidad de radiación.

Recomendaciones

En este trabajo se evaluó la transferencia de carga y sus implicaciones en la cinética de sistemas fotocatalíticos para películas de TiO_2 , sintetizadas por anodización a altos campos, considerando la presencia de estados superficiales se propuso un modelo que permite predecir la constante de transferencia electrónica, en base a esto se sugiere:

- Realizar ensayos cinéticos, como los presentados en este trabajo, pero variando las concentraciones de partida del aceptor de electrones y la del atrapa radical, a fin de evaluar el alcance del modelo planteado.
- Diseñar experimentos que permitan seguir la oxidación de moléculas pequeñas como metanol, etanol etc (especies químicas de interés para celdas de combustibles fotocatalíticas); preservando la naturaleza de las aproximaciones aquí consideradas, a fin de evaluar el alcance del modelo planteado.
- Diseñar protocolos experimentales, basados en la leyes de la termodinámica que permitan estimar la energía libre o la entropía de los sistemas estudiados, a fin de valorar el alcance de los planteamientos realizados.
- Diseñar un ensayo en condiciones de circuito abierto con interrupción de la radiación incidente, a fin de elucidar experimentalmente la fenomenología de la cinética de la captura del electrón por parte del aceptor en solución y establecer una correspondencia semicuantitativa con los datos obtenidos en el presente trabajo.

La visión aquí presentada en torno a la cinética de reacciones fotocatalíticas, responde de forma implícita a la visión clásica de la cinética de reacciones químicas, donde una configuración de partículas inicial evoluciona a otra, superando una

barrera energética (energía de activación, E_a), mediante una ruta cinética que implique el menor costo entrópico en estado estacionario [46,47, 49]. En este sentido resulta posible entender el estado de transición de reacciones fotocatalíticas, como una configuración donde la carga en el semiconductor alcanza una distribución que constituye una condición de mínima energía libre, por lo que es pertinente escribir en el caso de reacciones fotocatalíticas la constante de reacción como:

$$\left(\longrightarrow \right) \quad / \quad / \quad (39)$$

donde el término entálpico del complejo activado está asociada a la energía de activación, que de acuerdo a lo planteado es la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del electrolito y el de la banda de conducción del semiconductor ($E_F - E_{CB}$). De manera que partiendo de las ecuaciones (29) y (35), la entropía del complejo activado en reacciones fotocatalíticas donde la reducción es el paso lento puede ser escrita como:

$$* \quad \text{---} \quad + \quad (40)$$

Esta expresión permite hacer una conexión directa entre propiedades de semiconductores a escala nanométrica, que pueden ser caracterizadas mediante ensayos electroquímicos, y una variable termodinámica asociada a la velocidad de reacción en fotocatalisis. En este punto el análisis presentado se puede proyectar hacia el diseño asertivo de nanomateriales más eficientes en el campo de la fotocatalisis, así como, el entendimiento de los fenómenos cinéticos con basamento termodinámico consistente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Martín-Romo, M.(Ed). (2001). *Phisys Chemical*, New York, EEUU: Pearson.
- [2] Shneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Itoriuchi Y, Zang J. (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanims and Materials. *Chem. rev.* 114, pp 9919–9986.
- [3] K. Rajeshwar. A. J. Bard, M. (2003). Stratmann, (Eds), *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 6, Fundamentals of Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemistry*. New York, USA: Wiley.
- [4] Chatterjee, D., Dasgupta, S. (2005). Visible-light induced photocatalytic degradation of organic pollutants. *Jornal of photochemistry and photochemistry Reviews.* 6, 186-205.
- [5] Hoffman, M.R., Choi, W. (1995). Environmental application semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69-96.
- [6] Benoit-Marquie, H., Brawn, A., Oliveros, E., Maurette, M. (1997). Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: Effenciency optimization and mechanistic investigation. *Jornal of photochemistry and photobiological.* 108, 65-71.
- [7] Zhang H, Chen G, Bahnemann D.W. (2009). Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.* (19), 5089-5121.
- [8] Zhang Z., Yates, Jr. (2012). Band Bending in Semiconductors: Chemical and Consequences at Surfaces and Interfaces. *Physical. Chem. Rev.* 112 (10), 5520–5551.
- [9] Bockris J, Reddy A, (2000), *Morden electrochemisrty 2B: Electrodics in chemistry: Engineering Biology and Evironmental. Science*, Texas: Kluwer Academic.
- [10] Berger, T., Monllor-Satoca, D., Jankulovska, M., Lana-Villarreal, T., Gomez, R. (2012). The Electrochemistry of Nanostructured Titanium Dioxide Electrodes. *ChemhysChem.* 0000, 1-53.

- [11] Barroso, M., Cowan, A. J., Pendlebury, S. R., Gratzel, M., Klug, D. R., Durrant, J. R. (2011). The Role of Cobalt Phosphate in Enhancing the Photocatalytic Activity of α -Fe₂O₃ toward Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 14868–14871.
- [12] Barroso, M., Mesa, C. A., Pendlebury, S. R., Cowan, A. J., Hisatomi, T., Sivula, K., Gratzel, M., Klug, D. R., Durrant, J. R. (2012). Dynamics of Photogenerated Holes in Surface Modified α -Fe₂O₃ Photoanodes for Solar Water Splitting. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109, 15640–15645.
- [13] Jankulovska, M., Berger, T., Wong, S. S., Gómez, R., Villarreal, T. (2012). Trap states in TiO₂ films made of nanowires, nanotubes or nanoparticles: An electrochemical study. *ChemPhysChem*, 13(12), 3008-3017.
- [14] Heine, V. (1965). Theory of surface states. *Physical Review*, 138(6A), A1689.
- [15] Betoluzzi, L., Badia-Bou, L., Fabregat- Santiago, F., Gimenez, S., Bisquert, J., (2013). Interpretation of cyclic Voltammetry Measurement of thin semiconductor films for solar Fuel Applications. *J. Phys Chem letters*. 4, 1334-1339.
- [16] Bisquert, J. (2014). *Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics*. Crc Press.
- [17] Ollis, D. F. (2005). Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(6), 2439-2444.
- [18] Meng, Y., Huang, X., Wu, Y., Wang, X., & Qian, Y. (2002). Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities. *Environmental Pollution*, 117(2), 307-313.
- [19] Emeline, A. V., Ryabchuk, V. K., Serpone, N. (2005). Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(39), 18515-18521.

- [20] Emeline, A. V., Ryabchuk, V., & Serpone, N. (2000). Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 133(1), 89-97.
- [21] Mohamed, H. H., Dillert, R., & Bahnemann, D. W. (2011). Reaction dynamics of the transfer of stored electrons on TiO₂ nanoparticles: a stopped flow study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217(1), 271-274.
- [22] Liu, B., Wang, X., Wen, L., & Zhao, X. (2013). Investigation of Electron Behavior in Nano-TiO₂ Photocatalysis by Using In Situ Open-Circuit Voltage and Photoconductivity Measurements. *Chemistry—A European Journal*, 19(32), 10751-10759.
- [23] Trompette J.L, Massot L, Arurault L. (2011). Influence of Anion Specificity on the Anodic Polarization of Titanium. *Corrosion Science*. 1262-1268.
- [24] Biaggio R., Mariano C., Olivera, E., Rocha- Filho R. (2001). On the stability of Thin-Anodic-Oxide films of titanium in Acid phosphoric media. *Corrosion Science*. (43), 1465 – 1476.
- [25] Herrmann, J. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. 53, 115-129.
- [26] Mohamed, A.R., The, C. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions. Review. *Journal of Alloys And Compounds*. (509), 1648-1660.
- [27] Ding Z., Greenfield, F., Lu G.Q. (2000). Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalatysis for Phenol Oxidation in Water. *J. Phys. Chem.* 104, 4815-4820

- [28] Kittel, C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.
- [29] Mott, N. F. (1938). Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 34, No. 04, pp. 568-572). Cambridge University Press.
- [30] Schottky, W. (1938). Semi-conductor theory in barrier layers. *Naturwissenschaften*, 26(843), 280.
- [31] Tan, M. X., Laibinis, P. E., Nguyen, S. T., Kesselman, J. M., Stanton, C. E., & Lewis, N. S. (1994). Principles and applications of semiconductor photoelectrochemistry. *Progress in Inorganic Chemistry*, Volume 41, 21-144.
- [32] Kar, S., Rajeshwar, K., Singh, P., & DuBow, J. (1979). On the design and operation of electrochemical solar cells. *Solar Energy*, 23(2), 129-139.
- [33] Tyagai, V. A., & Kolbasov, G. Y. (1971). The contribution of surface states to the charge transport process across CdS, CdSe-electrolyte interface. *Surface Science*, 28(2), 423-436.
- [34] Gomes, W. P., & Cardon, F. (1970). Surface states at the single crystal zinc oxide/electrolyte interface. I. Impedance measurements. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 74(5), 431-436.
- [35] Pleskov, Y. V., & Gurevich, Y. Y. (1986). *Semiconductor photoelectrochemistry*.
- [36] Bisquert, J. (2003). Chemical capacitance of nanostructured semiconductors: its origin and significance for nanocomposite solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(24), 5360-5364.
- [37] Fabregat-Santiago, F., Mora-Seró, I., Garcia-Belmonte, G., & Bisquert, J. (2003). Cyclic voltammetry studies of nanoporous semiconductors. Capacitive and reactive properties of nanocrystalline TiO₂ electrodes in aqueous electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 758-768.

- [38] Santacesaria, E. (1997). Kinetics and transport phenomena. *Catalysis today*, 34(3), 393-400.
- [39] Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., & Nakata, K. (2014). Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19), 8751-8760.
- [40] Rapoport, V. L., Antipenko, B. M., & Malkin, M. G. (1968). Photosorption of hydrogen and methane on titanium dioxide. *Kinet. Katal*, 9(6), 1306-1314.
- [41] Fox, M. A., & Dulay, M. T. (1993). Heterogeneous photocatalysis. *Chemical reviews*, 93(1), 341-357.
- [42] Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 122(1), 178-192.
- [43] Terzian, R., & Serpone, N. (1995). Heterogeneous photocatalyzed oxidation of creosote components: mineralization of xylenols by illuminated TiO₂ in oxygenated aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 89(2), 163-175.
- [44] Thomson, S. J., & Webb, G. C. (1968). *Heterogeneous catalysis* (Vol. 4). Wiley.
- [45] Liu, B., Zhao, X., Terashima, C., Fujishima, A., & Nakata, K. (2014). Thermodynamic and kinetic analysis of heterogeneous photocatalysis for semiconductor systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19), 8751-8760.
- [46] Eyring, H. (1935). The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, 17(1), 65-77.
- [47] Engel, T., & Reid, P. J. (2010). *Thermodynamics, statistical thermodynamics, & kinetics*. Upper saddle River: Prentice Hall.
- [48] Atkins, P., & De Paula, J. (2013). *Elements of physical chemistry*. Oxford University Press, USA.

- [49] Marcus, R. A. (1956). On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. The Journal of Chemical Physics, 24(5), 966-978.
- [50] Gerischer, H. (1995). Photocatalysis in aqueous solution with small TiO₂ particles and the dependence of the quantum yield on particle size and light intensity. Electrochimica Acta, 40(10), 1277-1281.
- [51] Bockris, O`M., Conway, B., Yeager, E. (1981). Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York, USA: Willey.
- [52] Lohrengel M.M. (1993). Thin Anodic Oxide Layers on Aluminium and Other Valve Metals: Highfield Regime. Materials Science and Engineering. 243-294.
- [53] Güntherschulze, A., Betz, H. (1937). Elektrolytkondensatoren, M. Krayn Verlag. Berlin.
- [54] Schultze, J. W., & Lohrengel, M. M. (2000). Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research. Electrochimica Acta, 45(15), 2499-2513.
- [55] Hoar, T.P., Mears, D.C., Rothwell G.P. (1965). The relationship between anodic passivity brightening and pitting. Corros. Sci. 279–289.
- [56] Sato, N. (1971). A theory for breakdown of anodic films on metals Electrochim Acta. 16, 1683–1692.
- [57] Sato, N. (1982). Anodic breakdown of passive films on metals. J. Electrochem. Soc. 29, 255–260.
- [58] Fouroulis, Z.A., Thubrikar, M. (1975) On the kinetics of the breakdown of passivity of preanodized aluminium by chloride ions. J. Electrochem. Soc 122, 1296–1301.
- [59] Muller, A., Popkirov G.S, Schindler R.N, Bunsenges. (1992). B. Phys. Chem. (96), 1432.

- [60] Mariano, C., Olivera E, Rocha- Filho R, Biaggio, R. (2001). On the stability of Thin-Anodic-Oxide films of titanium in Acid phosphoric media. *Corrosion Science*. (43), 1465 – 1476.
- [61] Afshar A, Vaezi M.R. (2004). Evolution of electrical Breakdown of Anodic Films on Titanium in Phosphate-Base Solutions. *Surf. Coat. Technol.* (186), 398-404.
- [62] Kelsall, G.H., Robbins, D.J. (1990). *J.Electro. Anal. Chem.* (283), 135-157.
- [63] Prospero A, Vazquez G, Laverde D, Rosas J.E, Gonzalez I. (2010). Propiedades Semiconductoras de Películas Anódicas: Influencia de las transformaciones. *30 (2)*, 201 – 209.
- [64] Kemp, T. J. (1985). Southampton Electrochemistry Group: Instrumental Methods in Electrochemistry.
- [65] Bard, A., Faulker, L. (2001). *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Second edition, John Wiley & Son Inc, USA.
- [66] Skoog, D. A., Holler, F., Stanley R. Crouch, T. A. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Capítulo 21. Mc Graw-Hill.
- [67] Carvajal, D. (2014). Consideraciones sobre adsorción y reacciones superficiales en interfases fotoelectroquímicas (Tesis de pregrado). Universidad Simón Bolívar, Sartaeneja Baruta.
- [68] Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12), 1857-1862.
- [69] Bilurbina, L., Alter, L. B., & Liesa, F. (1990). *Materiales no metálicos resistentes a la corrosión* (Vol. 40). Marcombo.
- [70] Kelsall, G. H., & Robbins, D. J. (1990). Thermodynamics of Ti-H₂O-F (-Fe) systems at 298 K. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 283(1-2), 135-157

- [71] Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.
- [72] Oliva, F. Y., Avalué, L. B., Santos, E., & Cámara, O. R. (2002). Photoelectrochemical characterization of nanocrystalline TiO₂ films on titanium substrates. *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry*, 146(3), 175-188.
- [73] Gosavi, S., & Marcus, R. A. (2000). Nonadiabatic electron transfer at metal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(9), 2067-2072.
- [74] Nozik, A. J., Memming, R. (1996). Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 13061-13078.
- [75] Uhlendorf, I., Reineke-Koch, R., & Memming, R. (1995). Analysis of the hydrogen formation at gas electrodes by impedance spectroscopy investigations. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 99(9), 1082-1090.

APÉNDICE A

Capacitancia química y sus implicaciones

Un capacitor consiste comúnmente en una configuración de dos placas paralelas conectadas entre sí y sometidas a una diferencia de potencial, a este sistema se le conoce como capacitor diferencial, cuya capacitancia viene dada en unidades de ($F \cdot cm^{-2}$) por:

$$\text{---} \quad (A1)$$

donde ($\epsilon_r \epsilon_0$) la permitividad eléctrica del dieléctrico y (d_p) distancia entre las placas.

En la Figura A1a se ilustra como en un capacitor dieléctrico la aplicación de un potencial genera una separación de cargas, que promueve el establecimiento de un campo eléctrico que se considera uniforme; ya que las placas se entienden como superficies equipotenciales, en tal sentido la energía libre está relacionada con el almacenamiento y distribución de dicho campo eléctrico, cuyo valor dependerá de la naturaleza del dieléctrico, que no es más que una sustancia que permite la transferencia de carga dando continuidad eléctrica mediante iones (la carga es transportada mediante iones). En tal configuración la energía libre almacenada, cuando una carga (dQ) es transportada a un potencial (dV), está dada por la energía interna, estando ésta asociada al almacenamiento de potencial electrostático y la acumulación de energía en forma de densidad de energía a lo largo del campo eléctrico [16].

Al considerar que se tiene un medio dieléctrico que permite la conductividad electrónica, la aplicación de un voltaje da lugar a lo que se conoce como capacitancia química [16]. Para un semiconductor tipo - n, si el nivel de la banda de conducción es estacionario, un incremento negativo en el voltaje implicará el acercamiento del nivel de Fermi (E_{fn}) a dicha banda de conducción, para Bisquert (2003), en esta configuración el efecto del voltaje es variar el potencial químico de

los electrones (ζ_n) (Figura A1b), lo que constituye cambios de carga en el semiconductor con respecto al voltaje aplicado, hecho que deriva en una respuesta capacitiva no electrostática [36].

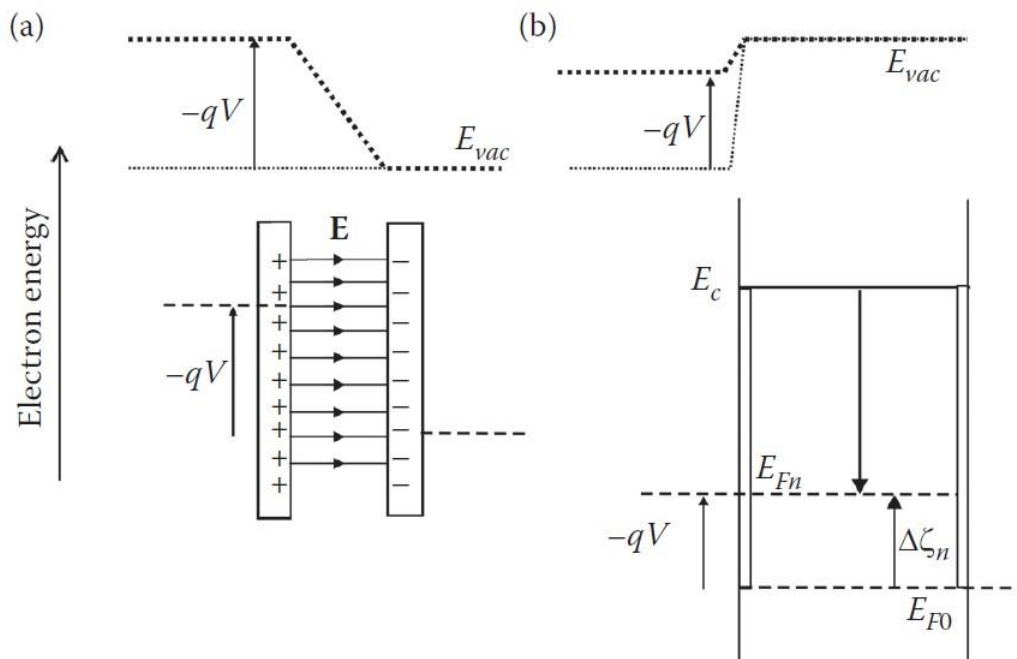


Figura A1 (a) Esquema de un capacitor dieléctrico donde se muestra la energía en el vacío como referencia, así como la carga y el campo eléctrico entre las placas (b) Esquema de un semiconductor, sometido a un potencial de polarización: El cambio de posición en el nivel de Fermi producto del potencial implica una modificación en el potencial químico de los portadores minoritarios [16].

Si se razona en torno al significado físico del potencial químico, entendiendo esto en términos de la energía, entonces un incremento en el nivel de Fermi implicaría la variación de densidad de energía para un número de portadores "n". Ahora bien, si la distribución de una cantidad fija de energía entre un número de partículas idénticas, depende de la densidad de estados disponibles y la probabilidad de que estos sean ocupados, entonces la capacitancia química es una medida de la tendencia a la concentración de portadores (o partículas) en dicho intervalo de

energía, tendencia que se incrementará en la media que aumente el número de estados energéticamente accesibles (Figura A2) (Ecuación A2).

(A2)

donde n es el número de partículas por unidad de volumen en función de la energía, ΔE el intervalo de energía correspondiente al nivel de Fermi, densidad de estados y f la función de distribución de probabilidad.

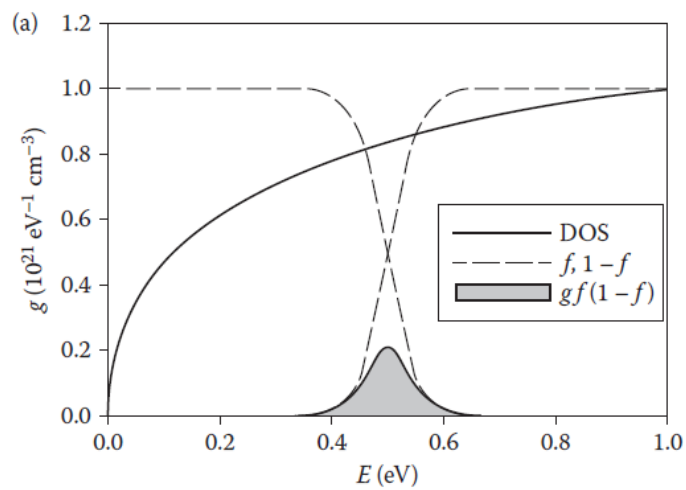


Figura A2 (a) Representación de una distribución de estados arbitraria, la función Fermi - Dirac para la distribución de huecos y electrones, así como el producto de $g(E)f(E - E_F)$ [16].

Ya que un cambio de potencial implica desplazamiento del nivel de Fermi de acuerdo con la ecuación 15.

/

(A3)

El potencial electroquímico puede ser separado en dos componentes, uno electrostático y uno correspondiente al potencial químico, de manera que:

(A4)

donde X_n representa la afinidad electrónica, ϕ el potencial electrostático y el potencial químico.

Por ende un cambio en el potencial puede ser asociado con una modificación en la energía electrostática, así como con un cambio en el potencial químico de los electrones. Ahora bien, si se asume que el campo interno en una película de semiconductor es efectivo, entonces el nivel de la banda de conducción, permanecerá constante; por tanto cambios en el voltaje aplicado pueden ser asociados directamente con una modificación en el nivel de Fermi del semiconductor

(FiguraA3) [36].

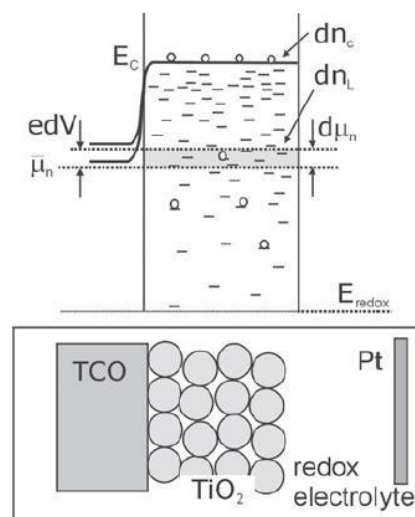


Figura A3 Diagrama que ilustra la energía de los electrones y el comportamiento de un electrodo de TiO_2 nanoestructurado cuando es inducida una variación (dV) en el potencial electroquímico $d\zeta_n$ (Nivel de Fermi), asumiendo que la energía de la banda de conducción E_c permanece constante respecto al nivel de la especie redox (E_{redox}).

Bisquert (2003) definió la capacitancia química para una carga acumulada como el cambio en el número de portadores en función de la variación de la energía del nivel de Fermi (Ecuación A5) [36].

–

(A5)

donde C_{μ} representa la capacitancia química por unidad de Área, L longitud del material, n la densidad de portadores y d el espesor de la película semiconductor.

Cabe destacar la diferencia entre la capacitancia para un sistema de placas en un dieléctrico y un capacitor químico. En la primera lugar, la capacitancia viene dada por la separación espacial de cargas, la cual dependerá de la distribución de cargas para dos placas donde la geometría puede ser modificada, mientras que un capacitor químico no requiere de platos fijos en una configuración espacial dada. La distribución de carga y el almacenamiento de energía dependerá de la capacidad de los portadores de carga de distribuirse en regiones de energía accesibles, hecho que está asociado con la densidad de estados y la probabilidad de ser poblados de acuerdo a la estadística de Fermi, en este sentido la capacitancia química es propia de la configuración interna del material y puede tener lugar tanto en el bulk como en la región espacial de carga del semiconductor. Desde el punto de vista estructural la conductividad electrónica a lo largo de las dimensiones del material juega un papel preponderante, considerando lo anteriormente mencionado, más aún en el caso de semiconductores nanométricos donde este fenómeno depende considerablemente del dopaje y su magnitud, así como del tamaño de la nanoestructura, parámetros que se modifican de acuerdo a la condiciones de síntesis [10,16,36].

APÉNDICE B

Este cálculo constituye una extensión del planteamiento de Gerischer, H. (1995), para el cálculo del número de portadores en la banda de conducción de un semiconductor, el cual es elemento activo de un sistema fotocatalítico donde procesos de oxidación y reducción ocurren de manera tal que se alcanza un estado estacionario en la transferencia de portadores de carga hacia el electrolito. El aporte de la descripción aquí planteada radica en que se consideró la presencia de un estado superficial, el cual intercambia portadores con la banda de conducción y en función de ello se replantearon las ecuaciones descritas por Gerischer, H. (1995) [50].

Calculo de Numero de portadores en estado estacionario

Cálculo aproximado para la densidad de portadores de carga considerando los siguientes pasos químicos:

(B1)

(B2)

k_3 k_3

(B3)

(B4)

siendo k_3 la constante de oxidación de una especie en estado estacionario, la concentración de la especie y la concentración de huecos (portadores minoritarios) en estado estacionario.

Consideraciones Generales

- Las reacciones son irreversibles.
- No se considera el agua como aceptor de electrones.

- La recombinación en el volumen del semiconductor es despreciable.

En estado estacionario se tiene:

$$\text{---} \tag{B5}$$

$$\text{---} \tag{B6}$$

$$\text{---} \tag{B7}$$

$$\text{---} \tag{B8}$$

Donde k_s es la constante de recombinación superficial y I_0 es la intensidad corregida de radiación, de acuerdo a la geometría del semiconductor g . Como se está tratando el caso de un película semiconductor considerada plana, se toma como el factor de corrección g , entonces I_0 corresponde a la intensidad de radiación inicial (I_0)

Despejando de la ecuación (B7), se tiene p_s :

$$\text{---} \tag{B9}$$

En condición estacionaria:

$$\text{---} \tag{B10}$$

Sustituyendo (B10) en (B9):

$$\text{---} \tag{B11}$$

Multiplicando (B11) por $k_s n_s$:

$$\text{---} \tag{B12}$$

*Definiendo como

* Multiplicando por $\frac{1}{\sqrt{2}}$ y reorganizando la expresión (B12):

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (B13)$$

Despejando usando completación de cuadrados de la forma:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

Se tiene:

$$* \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) \quad (B14)$$

*Definiendo n_s y despejando n_s , se tiene como expresión final:

$$\sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2 + \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^2} \quad (B15)$$

APÉNDICE C

De la Anodización a altos campos y su pertinencia en la síntesis de Óxidos semiconductores sobre metales

Es ampliamente conocido que algunos metales en medio ácido sufren corrosión con desprendimiento de hidrógeno. Sin embargo, a determinadas concentraciones de ácido nítrico, se produce una inesperada respuesta contra la corrosión, tiempo después de una violenta disolución del metal, también se observa un decrecimiento en la velocidad de este proceso, cuando el metal es polarizado anódicamente, es decir, el campo de la doble capa se altera de forma tal que disminuye la reacción de disolución del metal que conduce a la corrosión. Este fenómeno conocido como polarización forzada, fue observado en tiempos de Faraday, y posteriormente más ampliamente estudiado por Tomazo, básicamente implica la formación de películas de óxidos [51], las cuales modifican las propiedades superficiales y tienen implicaciones en el comportamiento químico y mecánico del metal; dichos compuestos además de su valor en la protección de materiales frente a medios químicamente agresivos, se ha demostrado que se comportan como semiconductores, los cuales presentan una respuesta de foto-electroactividad química frente a radiación de diferentes niveles de energía [51].

Metales Válvulas

Los metales válvulas son de interés ya que reaccionan en gran medida con agua u oxígeno para formar una capa de óxido superficial. En el electrolito ese óxido es una barrera para el flujo de electrones, reduciendo así la velocidad de oxidación.

Los metales válvulas se caracterizan por solo permitir el paso de corriente en una dirección. Ese efecto rectificador puede interpretarse de dos maneras [52]:

1. La corriente catódica es despreciable (tiende a cero), y la corriente anódica es significativa cuando el potencial aplicado excede cerca de un 50% el potencial de formación.

2. La obtención de una corriente anódica resulta posible a bajos potenciales, incluso por debajo del potencial de formación (más negativos), sin embargo en ese caso una corriente catódica, dada la evolución de hidrogeno comienza a ser probable.

Los metales válvulas ideales, típicamente cumplen con una serie de propiedades [52]:

- La superficie pulida de este tipo de metales, está siempre cubierta por una capa de óxido de 2 a 5 nm de espesor. Condición que corresponde al potencial de circuito abierto.
- El espesor del óxido formado incrementa durante la anodización. Al ser constante el aumento de potencial, se tendera a observar una corriente estacionaria en ensayos de voltametría, y con ello un incremento constante del espesor de la película de óxido de acuerdo a la ley de Faraday.
- La capa del óxido formado, en este tipo de metales, no es reducida por corrientes catódicas moderadas. Se evidencia crecimiento de óxido solo cuando el potencial aplicado supera el potencial de formación.

Giintherschulze, A. y Betz, H. (1937), distinguieron elementos con un comportamiento completamente de metales válvulas, tal es el caso de Al, Bi, Sb y Ta, y con un comportamiento parcial siendo el caso Ag, Ca, Fe, Mg, Si, Zn, W. Mientras que el Be, Ge, Ti, V poseen en buena medida comportamiento de metales válvulas pero con cierta dependencia del electrolito [53].

En el crecimiento a campo alto, al someter a un metal válvula a una condición de potencial tal que se encuentre favorecido termodinámicamente el crecimiento del óxido, la formación de una capa compacta es consecuencia de la reacción del metal con iones O^{2-} provenientes del agua, siendo orientado por el campo aplicado hacia regiones intersticiales, con vacancias electrónicas (Figura C1) [54]. El sistema, que se encuentra a un potencial constante compensa la caída en el campo producto del crecimiento de la película dieléctrica, con el transporte de oxígeno en un proceso

auto-limitado, donde el factor minimizador de la energía de activación (W) (Figura C2), es proporcional a dicho campo; cuya energía llegará al punto de ser insuficiente para el transporte de oxígeno a lo largo de la película; en tal sentido en esta condición un incremento diferencial del espesor dependerá de un incremento diferencial del campo externo, es decir, de una nueva condición de potencial (ecuación C1) [52]. Es por ello que el crecimiento a campo alto dependerá desde el punto de vista cinético del transporte de oxígeno a través de la película dieléctrica, alcanzándose una condición estacionaria en términos del potencial. La (ecuación C2) deja en evidencia que el crecimiento del espesor promueve una atenuación de la corriente generada durante la oxidación, lo cual se traduce en un espesor máximo alcanzado [52].

$$\text{---} \quad (C1)$$

$$e \left(\text{---} \right) \quad (C2)$$

Donde --- es el campo aplicado, U el potencial aplicado a la película, --- el potencial de equilibrio para la formación de TiO_2 , β parámetro dependiente de la naturaleza del semiconductor.

donde n_x es el número de moles del ion por unidad de área que atraviesan el plano n_x del óxido, p la probabilidad de que un ion viaje a través de dos secciones transversales en el interior del óxido separadas una distancia (a) , W la Energía de activación para el transporte iónico en el interior del óxido, ν la Frecuencia de oscilación del ion en el continuo de la red cristalina del óxido en cuestión, a la distancia interplanar recorrida por el ion entre dos secciones transversales del óxido, α el coeficiente de transferencia electrónica y z la carga el ion transferido. La flecha como subíndice indica que el transporte del ion O^{2-} se considera en una sola dirección.

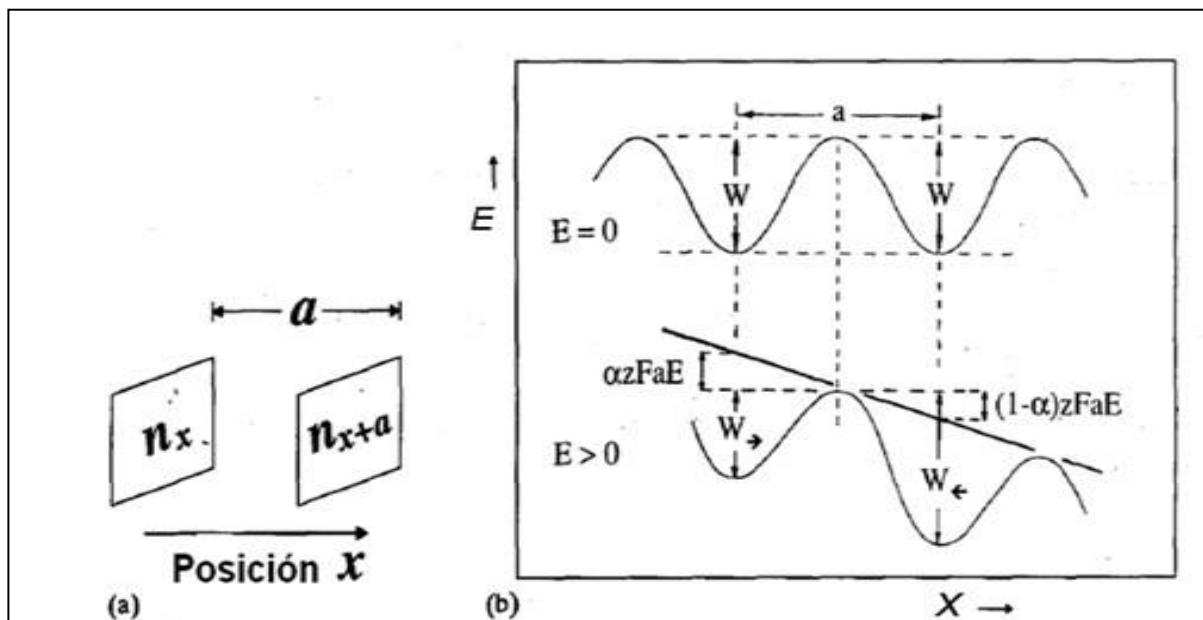


Figura C2 (a) Distancia entre planos unidimensionales en el sólido (óxido) (b) Variación de la energía de activación (W) en el transporte iónico, bajo condición de campo nulo y $E > 0$ [52].

Si la corriente generada durante la oxidación alcanza una condición límite con el espesor tal como lo sugiere la ecuación (C2), es razonable considerar que este hecho tendrá implicaciones en la velocidad de transporte del ion superóxido en el interior de la película, alcanzando ésta una condición estacionaria. Por lo tanto el espesor tenderá a guardar una correlación lineal con la carga transferida y por tanto con el potencial, siguiendo la ley de Faraday [54]:

$$\frac{j}{M} \quad (C7)$$

Donde M es la masa molar y (γ) el número de electrones involucrados en la reacción para formar TiO_2

A continuación se comentan las limitaciones y problemas que presenta el modelo de crecimiento de películas por campo alto [52]:

- El espesor de la película de óxido formado se considera definido, en este sentido la determinación indirecta por coulometria siempre introduce menos errores sistemáticos.
- Se considera que la caída de potencial en la interfase es constante, lo cual implica una superficie equipotencial, que garantiza una distribución homogénea del campo, lo que conduce a la formación de una película uniforme.

Fenómenos de rompimientos de la película dieléctrica

Las películas de óxido generadas en principio se consideran como barreras que no permiten el intercambio de cationes en la interfase entre el óxido y el electrolito, sin embargo, a determinados potenciales llamados de rompimiento las películas no resultan estables, diferentes mecanismos han sido propuestos a fin de explicar este fenómeno:

1. Para T. P. Hoar *at. et* (1965) (en su mecanismo de penetración) la disolución del metal se da a un potencial tal que, iones químicamente agresivos alcanza la interfase metal/óxido, luego de atravesar la película sin destruirla, asistidos por el campo eléctrico aplicado [55].
2. De acuerdo al mecanismo de ruptura planteado por Sato N. (1971) la disolución del metal ocurre cuando se genera una fractura mecánica, con la aparición de grietas y fisuras dentro de la estructura del óxido, debido al pronunciado estrés electrostático al que se encuentra sometida la película,

dado el campo eléctrico aplicado, este proceso coexiste y es parcialmente compensado por la disminución de la tensión superficial en la interfase oxido/electrolito, producto del incremento en el espesor [56,57].

3. En el mecanismo de adsorción, la disolución del metal ocurre dada una continua exfoliación de la película de óxido, producto de la formación de complejos y sales solubles con los cationes metálicos en la interfase oxido/solución [58].

Aspectos reportados sobre síntesis por anodización a altos campos

A continuación se presentaran algunas evidencias experimentales y sus implicaciones en el fenómeno de crecimiento anódico a altos campos:

- Müller A. at. el (1992) estudió el crecimiento anódico y la estabilidad de películas pasivas sobre electrodos de titanio en NaOH 1 M y H₂SO₄ 0.5 M mediante análisis potenciodinámicos, seguidos de mediciones en microbalanza de cristal de cuarzo. Encontrando que la electroformación del óxido está acompañada de procesos de disolución independientes del potencial aplicado cuando el medio es fuertemente ácido [59].
- Biaggio R. at. el (2001) evaluó la estabilidad de películas de dióxido de titanio, formadas potenciodinámicamente, en ácido fosfórico a pH entre 1 y 5.

La figura (C3) es un gráfico de corriente (A) en función de potencial aplicado (V), este voltograma fue obtenido para tres electrodos diferentes de titanio, indicando que el tratamiento de la muestra y las condiciones experimentales fueron reproducibles. En la región A se observa una cinética rápida de formación del óxido, seguida de una estabilización en la velocidad de crecimiento. Biaggio y colaboradores [60], estudiaron la estabilidad de películas generadas cronoamperométricamente, manteniendo el potencial y luego permitiendo el

decaimiento a circuito abierto. Observando que a pH de 2 en ácido fosfórico los óxidos generados son estables frente a la disolución, al no observar transición ni discontinuidad alguna en la curvas de decaimiento de potencial (ver Figura C4).

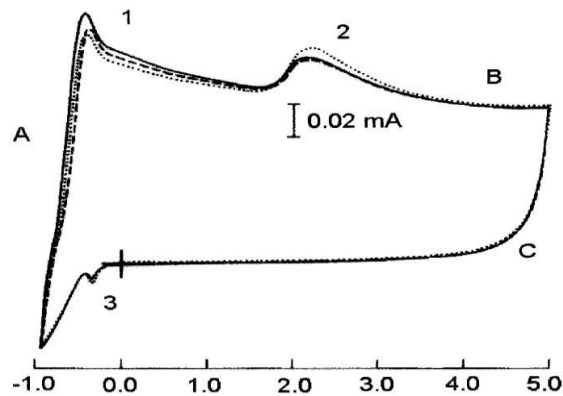


Figura C3 Voltametría cíclica de Ti en Ácido fosfórico pH= 2. [60].

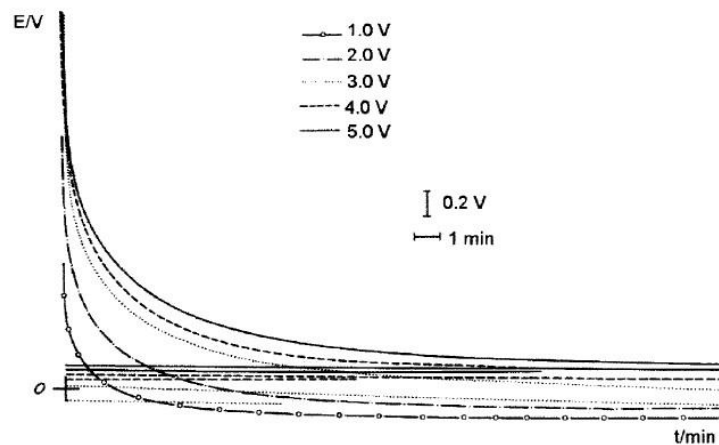


Figura C4 Curvas de decaimiento de potencial a circuito abierto para óxidos de titanio generados a diferentes potenciales finales a pH 2 en Ácido fosfórico [60].

- Afshar A. et al. (2004) mediante la técnica de difracción de rayos X, evaluaron el tipo de fase cristalina presente en películas de óxido de titanio formadas en buffers de fosfato y sometidas a tratamiento térmico a 600°C, encontrado al aumentar la basicidad un paulatino incremento de la fase rutilo

hasta ser esta mayoritaria en el caso de un electrolito del tipo Na_2HPO_4 0.01M [61].

- Trompette J.L at. el (2011) evaluaron la influencia de aniones específicos sobre el crecimiento anódico de películas de dióxido de titanio en sustratos de titanio metálico, en términos de su agresividad química y su capacidad de permeación en el interior de la película dada su esfera de solvatación. En este sentido dividieron en dos grupos los electrolitos empleados: Aniones cosmotropos, de alta carga superficial por tanto con una mayor esfera de solvatación (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , F^- , HCO_2^- , CH_3SO_2^-) y aniones caotropos de baja carga superficial (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^-) [23].

La estabilidad de la película en presencia de dichos electrolitos fue evaluada por voltametría lineal, en función del potencial de rompimiento (corriente elevada correspondiente a la evolución de oxígeno), resultando el dióxido de titanio más estable en los iones de tipo cosmotropos, puesto que al encontrarse estos más solvatados; su volumen molar resulta mayor y por ende la energía necesaria para promover su migración en el interior de la película [23].

Basado en los estudios realizados por Kelsall at el. 1990 [62], quienes evaluaron la estabilidad de óxidos de titanio empleando diagramas de Pourbaix. González at el. [63], establecieron que la estabilidad del Ti_2O_3 , y los óxidos intermedios como el Ti_3O_5 y el Ti_4O_7 se puede incrementar considerablemente al suponer que el TiO_2 se encuentra hidratado interticialmente, en consecuencia estudiaron el crecimiento de películas de óxido de titanio en medio básico (NaOH 0.1M) mediante la técnica de voltametría cíclica (Figura C5). Encontrando un pico (P1) correspondiente a la formación de una especie meta-estable (Ti_2O_3), seguido de una estabilización en la velocidad de crecimiento, mientras que a potenciales ligeramente más anódicos un cambio en la velocidad, atribuible a la formación del TiO_2 [63]. A fin de constatar que tales cambios estructurales podían tener origen en la película en crecimiento, realizaron un estudio de capacitancia diferencial (Figura C6), encontrando

modificaciones en las pendientes de la ecuación linealizada de Mott – Schottky. Entendiendo que la capacitancia es propia del ordenamiento y geometría del sistema, esta evidencia corrobora que las transformaciones cristalinas antes mencionadas; tiene origen durante el crecimiento de la película del óxido en NaOH 0.1M.

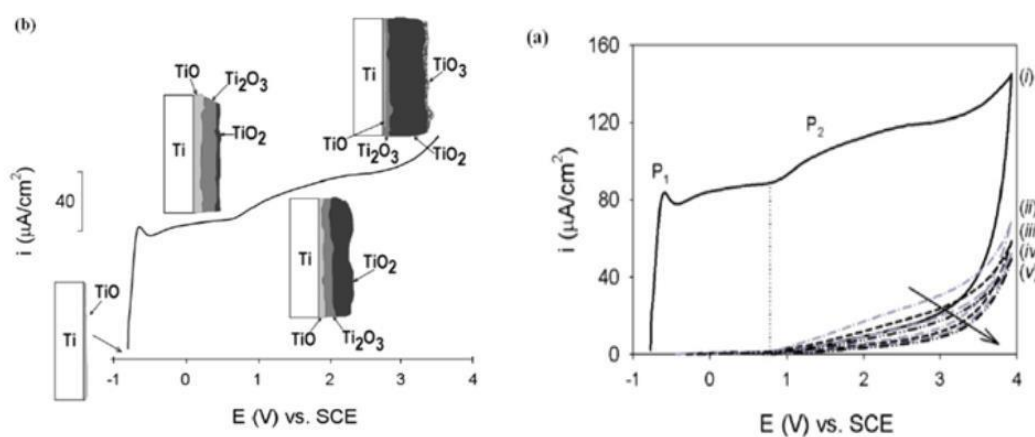


Figura C6 Curva de M-S obtenida con el electrodo de Ti en una solución 0.1 M de NaOH para potenciales de síntesis de 0.17, 0.67, 0.92, 1.67 y 2.17 V. a un tiempo de crecimiento de 3.0 h [63].

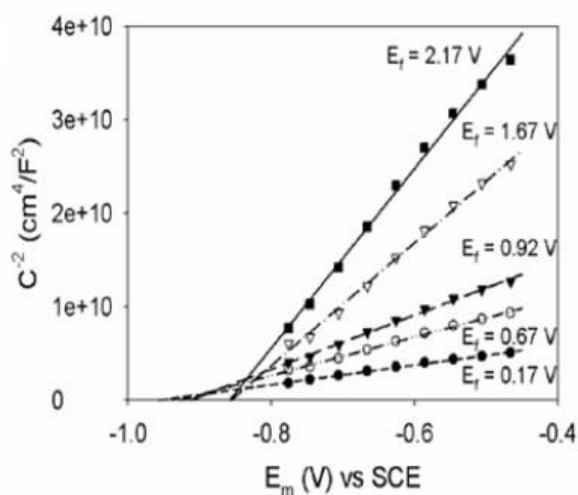


Figura C5 (a) Curvas de voltamétricas ($v = 20$ mV/s) de la interfase Ti/0.1 M NaOH, durante cinco ciclos consecutivos (i-v), respectivamente; y (b) Esquema de los cambios estructurales [63].

El crecimiento de óxido de titanio en medio básico (NaOH 0.1M) pasa por la formación de especies metaestables con diferentes estados de oxidación. A altos campos ($E_E > 1 \times 10^6$ V/cm) el óxido de titanio más estable es el TiO_2 , por lo tanto la relación proporcional entre la carga transferida y el potencial aplicado guarda la linealidad esperada según la ley de Faraday [52]. González y colaboradores demostraron este hecho, estimando la carga transferida durante el proceso farádico de crecimiento y graficándola en función del potencial final aplicado [63].

Lo anteriormente descrito es evidencia de que la anodización a altos campos resulta un procedimiento de síntesis que permite obtener películas semiconductoras estables y de espesor nanométrico controlable, al ser un proceso de naturaleza farádica para el caso de TiO_2 . Al tiempo que se dispone de una amplia colección de datos experimentales sobre las condiciones de síntesis y las variables que afectan el crecimiento de dichas películas, lo cual es pertinente en la delimitación de parámetros de síntesis que permitan partir de condiciones iniciales a nivel experimental una síntesis controlada.

APENDICE D

A continuación se presentan información suplementaria obtenida durante el desarrollo experimental de este trabajo, la cual abarca: el espectro UV-Vis en la región del visible de la especie atrapa-radical (RNO) (Figura D1), la curva de calibración de la especie atrapa-radical en un rango de concentración de 4 ppm a 0,1 ppm (Figura D2), espectros de absorbancia en la región del visible para las especiesceptoras de electrones utilizadas (Figura D3), y por último, ensayos de repeticiones independientes de voltametrías cíclicas en oscuridad de los electrodos de TiO_2 para el estudio de las señales correspondientes al comportamiento capacitivo típico de películas mesoscópicas.

En la figura D1 se presenta el espectro de absorción UV-Vis de la especie atrapa-radical (RNO), la cual presenta dos señales de absorción: una de baja intensidad en el ultravioleta y otra de mayor intensidad a 440nm. A fines de garantizar reproducibilidad en los datos obtenidos por espectrofotometría UV-visible, se realizaron las mediciones a la longitud de onda correspondiente a la señal de mayor absorbancia (440nm), la cual presenta el coeficiente de absorción molar de mayor intensidad:

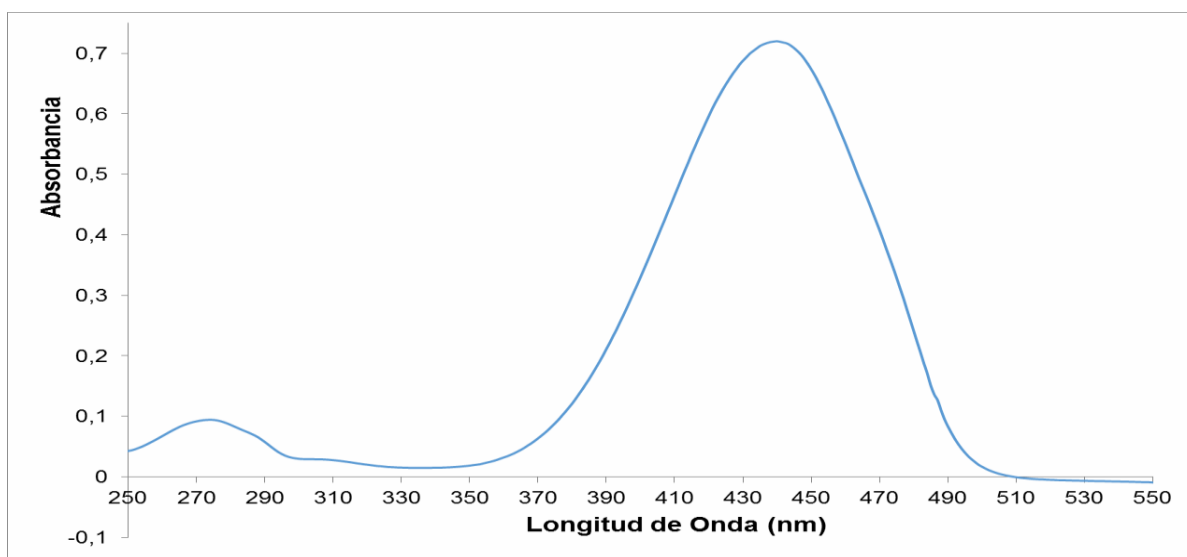


Figura D1. Espectro UV-Vis de la especie atraparadical (N,N dimetil - pNitrosoanilina)

En la figura D2 se presenta la curva de calibración correspondiente a la especie atrapa-radical (RNO), donde se evidencia un comportamiento lineal de la absorbancia frente a la concentración de la especie en cuestión conforme a la Ley de Lambert-Beer.

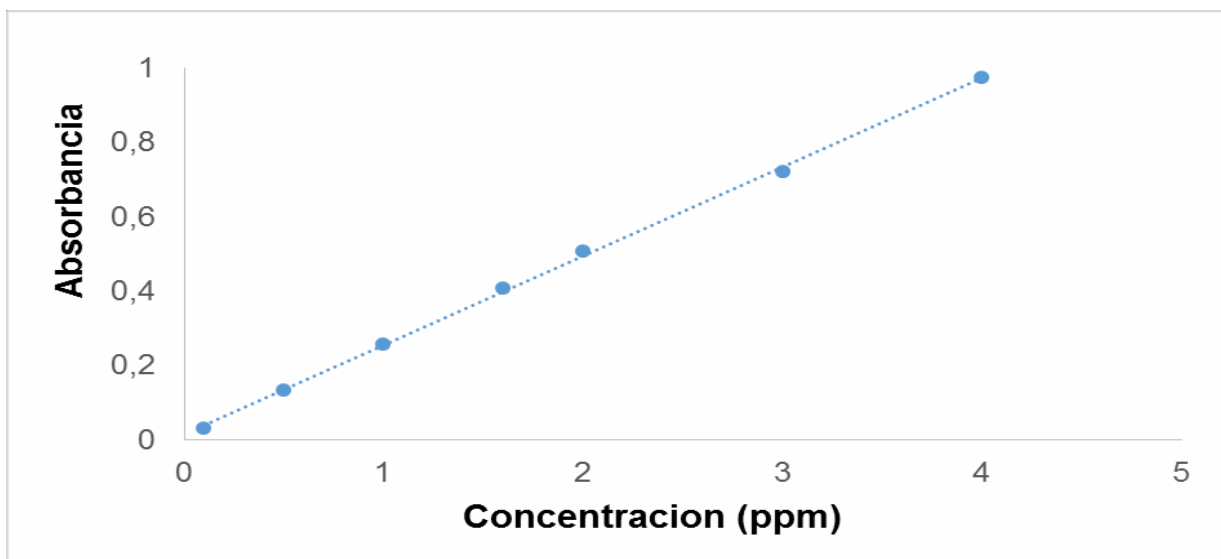


Figura D2. Curva de calibración de para la especie atraparadical RNO (N,N dimetil - pNitrosoanilina). $y = 0,24x + 0,0132$ $R^2 = 0,999$.

En la figura D3 se presentan espectros de absorción en el visible tomados para soluciones de 1M de las especies aceptoras: ($[CrO_4]^{2-}$ y $[Cr_2O_7]^{2-}$), estos permitieron considerar como poco contribuyente la absorbancia de las especies:

$[CrO_4]^{2-}$ respecto a la absorbancia total medida durante los ensayos fotocatalíticos a una longitud de onda de 440nm. En el caso de los ensayos realizados con el ion $[Cr_2O_7]^{2-}$ como especie aceptora se corrigió la absorbancia total restando su absorbancia a la longitud de onda de trabajo.

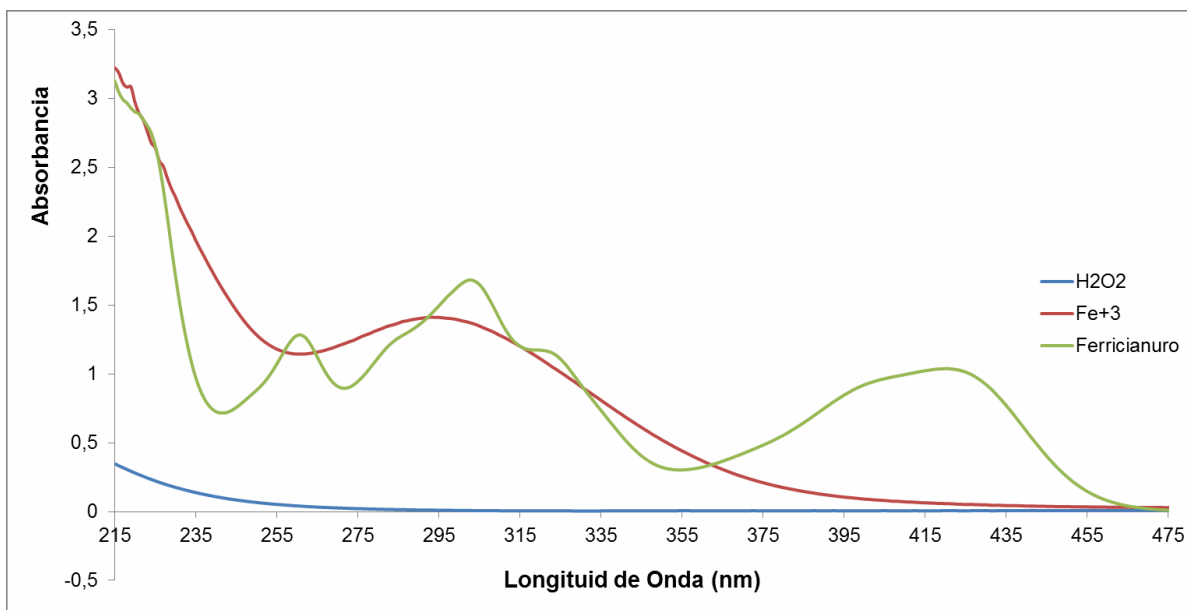


Figura D3 Espectro de absorción para soluciones de 1M de diferentes especies aceptoras a pH neutro.

En la figura D4 se presentan réplicas de voltametrías cíclicas realizadas a diferentes velocidades de barrido, a fin de ensayar por duplicado la reproducibilidad de las señales correspondientes al comportamiento capacitivo típico de películas mesoscópicas de TiO_2 ; tal como se describió en la sección de discusión de resultados el perfil exponencial observado corresponde al vaciado y llenado de estados superficiales, nótese que las señales de los picos son reproducibles a cada velocidad de barrido siendo el error promedio menor al 4%, esto se estimó realizando un comparación estadística punto a punto para la respuesta de densidad de corriente obtenida en un rango de potencial entre $-0,75\text{V} - 0,4\text{V}$ y realizando un promedio con desviaciones estándar. Cabe destacar que la corriente catódica pierde reproducibilidad a medida que disminuye la velocidad de barrido, lo cual es atribuible a la concurrencia en paralelo de una reacción electrocatalizada para la inserción de hidrógeno en la película de TiO_2 :

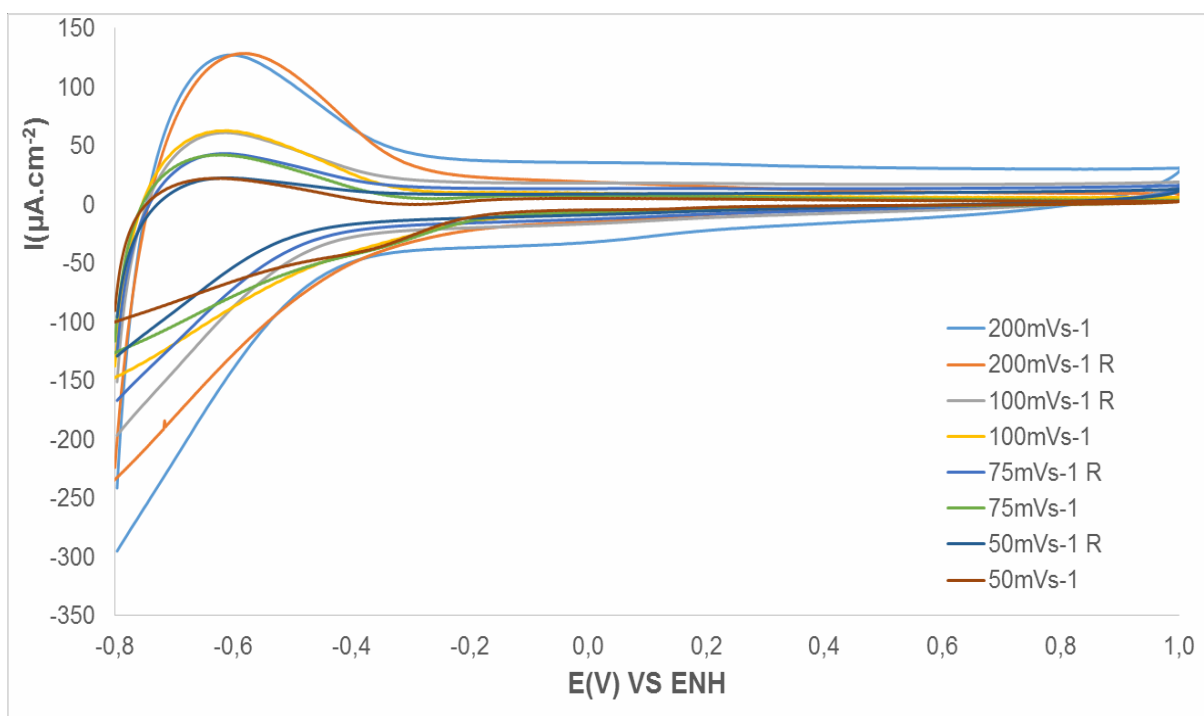


Figura D4. Replica de ensayos por voltametría cíclica en oscuridad para observar la respuesta de los estados superficiales, en películas de dióxido de titanio sintetizadas por anodización a altos campos (R denota replica de voltametrías).