



Universidad Nacional de La Plata

Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

“Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el TiO_2 relacionados con la foto-descomposición de agua y el desarrollo de celdas solares foto-electroquímicas”.

Director: Dr. Alberto L. Capparelli.
Co-Director: Dr. Arnaldo Visintin.

Lic. Marcos Manuel Pedemonte

Pedemonte, Marcos Manuel

Estudios fisicoquímicos sobre materiales basados en el TiO₂ relacionados con la fotodescomposición de agua y el desarrollo de celdas solares fotoelectroquímicas. - 1a ed. - La Plata : Universidad Nacional de La Plata, 2011.

E-Book.

ISBN 978-950-34-0812-4

1. Agua. 2. Celdas Solares. 3. Tesis de Doctorado. I. Título
CDD 540.711

Fecha de catalogación: 25/11/2011

El presente trabajo de tesis se realizó en el INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y aplicadas) bajo la dirección de los doctores Alberto L. Capparelli y Arnaldo Visintin. Se presta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata con objeto de acceder al grado académico de Doctor de la facultad de Ciencias Exactas de la mencionada ciudad.

Contenidos

Agradecimientos	IX
Capítulo I: Introducción y objetivos generales	1
1.1 Fuentes de energía empleadas en la actualidad	1
1.2 Almacenamiento de energía	5
1.3 Celdas solares foto-electroquímicas	5
1.4 Objetivos generales	8
Capítulo II: Aspectos teóricos y objetivos específicos	10
2.1 Aspectos teóricos básicos asociados a materiales semiconductores	10
2.1.1 Teoría de bandas	10
2.1.2 Transferencia de carga entre estados	11
2.2 Físicoquímica de un foto-electrodo en solución	13
2.2.1 Estados energéticos en la interfase foto-electrodo – solución	13
2.2.2 Importancia del “ <i>flat band potential</i> ” en un foto-electrodo	16
2.2.3 Proceso de absorción de radiación de un foto-electrodo en solución	16
2.3 Breve reseña del estado actual en el desarrollo de foto-electrodos	18
2.3.1 Requerimientos básicos para la viabilidad de un foto-electrodo	18
2.3.2 Materiales semiconductores más empleados	19
2.3.3 Foto-electrodos a base de materiales nanoestructurados	21
2.3.4 Metodologías empleadas en la confección de foto-electrodos a base de TiO ₂	22
2.4 Modelos de celdas solares foto-electroquímicas	24
2.4.1 Celda para almacenamiento de energía química y celda regenerativa	24
2.4.2 PECs a base de foto-electrodos sensibilizados	26
2.5 Objetivos específicos	28
Capítulo III: Materiales y metodología	31
3.1 Preparación de los foto-electrodos	31

3.2 Estudios foto-electroquímicos	34
3.2.1 Curvas corriente-potencial	34
3.2.2 Cuevas corriente-tiempo	36
3.2.3 Eficiencia de los foto-electrodos	37
3.2.4 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Diagramas de Nyquist y Bode	38
3.2.5 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Diagramas de Mott-Schottky	43
3.3 Técnicas empleadas en la caracterización de los foto-electrodos	45
3.3.1 Termogravimetría y análisis térmico diferencial	45
3.3.2 Microscopia electrónica de barrido	46
3.3.3 Difracción de rayos X	47
 Capítulo IV: Resultados y discusión de estudios electroquímicos	 49
4.1 Curvas corriente-potencial	49
4.1.1 “Referencia”	49
4.1.2 Foto-electrodo sintetizado a 300°C	50
4.1.3 Foto-electrodo sintetizado a 450°C	51
4.1.4 Foto-electrodo sintetizado a 600°C	53
4.1.5 Foto-electrodo sintetizado a 700°C	54
4.1.6 Foto-electrodo sintetizado a 750°C	54
4.1.7 Foto-electrodo sintetizado a 800°C	55
4.1.8 Foto-electrodo sintetizado a 900°C	56
4.2 Comparación de las curvas corriente-potencial	58
4.3 Curvas corriente-tiempo	59
4.4 Respuestas de los foto-electrodos sintetizados durante 30 y 60 minutos	61
4.4.1 Foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos	61
4.4.2 Foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos	62
4.4.3 Foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos	63
4.4.4 Foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos	64
4.4.5 Foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos	64
4.4.6 Foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos	65
4.5 Respuestas de los foto-electrodos nanoestructurados y sensibilizados	66

4.5.1 Foto-electrodo a base de TiO ₂ nanoestructurado	66
4.5.2 Foto-electrodos sensibilizados	67
4.6 Estudios foto-electroquímicos sin aplicación de potencial	68
4.7 Estudio de eficiencias de los foto-electrodos	71
4.8 Estudios EIS. Diagramas de Nyquist y de Bode	74
4.9 Estudios EIS. Diagramas de Mott-Schottky	80
4.10 Conclusiones del capítulo IV	84
 Capítulo V: Caracterización de los foto-electrodos	 85
5.1 Estudios termogravimétricos y análisis térmico diferencial	85
5.2 Microscopias SEM	87
5.2.1 Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados hasta 900°C	87
5.2.2 Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados durante 30 y 60 minutos	90
5.2.3 Imágenes SEM del foto-electrodo nanoparticulado y oxidado a 750°C	92
5.3 Difracción de rayos X	95
5.4 Conclusiones del capítulo V	101
 Capítulo VI: Conclusiones generales	 102
 Publicaciones y comunicaciones derivadas del presente trabajo de tesis	 104
 Referencias	 105
 Lista de figuras	
Figura 1.1: Esquema básico de una celda solar foto-electroquímica	6
Figura 2.1: Esquema de los estados energéticos creados en un semiconductor como consecuencia de las interacciones de los átomos que constituyen la red cristalina	11
Figura 2.2: Ilustración del espacio de carga (SCL) y desdoblamiento de bandas producido al sumergir un foto-electrodo a base de un semiconductor de tipo-n en una determinada solución	14
Figura 2.3: Desdoblamiento de las bandas según un determinado potencial aplicado (V_{ap}) mayor, igual o menor que el “ <i>flat band potential</i> ” (V_{fb})	15
Figura 2.4: Representación de la variación de energía de un semiconductor tipo-n en oscuridad (A) y bajo irradiación (B)	17

Figura 2.5: Esquemas energéticos de celdas solares foto-electroquímicas para almacenamiento de energía química (izquierda) y de tipo regenerativa (derecha)	25
Figura 2.6: Esquema energético de una PEC a base de un foto-electrodo sensibilizado	27
Figura 2.7: Representación estructural de una ftalocianina	28
Figura 3.1: Diagrama de Argand	39
Figura 3.2: Circuito equivalente básico de una celda electroquímica	40
Figura 3.3: Diagrama de Nyquist. Representación esquemática de la parte imaginaria vs. la parte real de la impedancia para el modelo observado en la figura 3.2	41
Figura 3.4: Representación esquemática del fenómeno de difracción de radiación X incidente sobre una red de difracción	48
Figura 4.1: Curvas corriente-potencial en oscuridad de la “referencia”. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al séptimo ciclo	50
Figura 4.2: Curvas corriente-potencial en oscuridad del foto-electrodo sintetizado a 300°C. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al octavo ciclo	51
Figura 4.3: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al cuarto ciclo	52
Figura 4.4: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro	53
Figura 4.5: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 700°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro	54
Figura 4.6: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro	55
Figura 4.7: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 800°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro	56
Figura 4.8: Primeras siete curvas corriente-potencial en oscuridad del foto-electrodo sintetizado a 900°C	57
Figura 4.9: Sigüientes seis curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 900°C	57
Figura 4.10: Comparación del octavo, décimo y décimo tercer ciclos obtenidos para el foto-electrodo sintetizado a 900°C	58
Figura 4.11: Comparación de las respuestas foto-electroquímicas obtenidas para los foto-electrodos estables y de mayor carácter semiconductor	59
Figura 4.12: Curvas corriente-tiempo de distintos foto-electrodos registradas intercalando condiciones de oscuridad e irradiación cada diez minutos	61
Figura 4.13: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres	62
Figura 4.14: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos.	

Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres	63
Figura 4.15: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos.	
Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres	63
Figura 4.16: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos.	
Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres	64
Figura 4.17: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos.	
Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres	65
Figura 4.18: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos.	
Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro	65
Figura 4.19: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo con nanopartículas de TiO ₂ sobre su superficie y oxidado a 750°C. Izquierda: dos primeros ciclos.	
Derecha: ciclos dos a cuatro	67
Figura 4.20: Curvas corriente-potencial bajo irradiación de foto-electrodos sensibilizados.	
Izquierda: foto-electrodo oxidado a 750°C. Derecha: foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C	68
Figura 4.21: Potencia entregada de foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica hasta distintas temperaturas respecto al potencial aplicado	72
Figura 4.22: Potencia entregada en función del potencial aplicado de foto-electrodos sintetizados durante 30 (izquierda) y 60 minutos (derecha) a distintas temperaturas	73
Figura 4.23: Potencia entregada en función del potencial aplicado de foto-electrodos sensibilizados con distintas ftalocianinas. Izquierda: foto-electrodo sintetizado a 750°C.	
Derecha: foto-electrodo nanoestructurado	73
Figura 4.24: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación de la “referencia”	75
Figura 4.25: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C	75
Figura 4.26: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C	75
Figura 4.27: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C	76
Figura 4.28: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos	76
Figura 4.29: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos	76
Figura 4.30: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos	77
Figura 4.31: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos	77
Figura 4.32: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos	77

Figura 4.33: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos	88
Figura 4.34: Gráficos capacidad-frecuencia para el foto-electrodo “referencia” (izquierda) y foto-electrodo sintetizado a 450°C (derecha)	81
Figura 4.35: Gráficos capacidad-frecuencia para los foto-electrodos sintetizados a 600°C (izquierda) y 750°C (derecha)	81
Figura 4.36: Diagramas de Mott-Schottky para distintos foto-electrodos. (•) Experimental, (—) ajuste	82
Figura 5.1: TG y DTA de una muestra de titanio	86
Figura 5.2: Imágenes SEM de foto-electrodos “referencia” (A) y los sintetizados a 300 (B), 450 (C) y 600°C (D)	88
Figura 5.3: Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados a 750 (A y B) y 900°C (C y D)	89
Figura 5.4: Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados a 450°C y 600°C durante 30 y 60 minutos	91
Figura 5.5: Imágenes SEM de foto-electrodos oxidados a 750°C durante 30 y 60 minutos	92
Figura 5.6: Imágenes SEM del foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C	93
Figura 5.7: Imágenes SEM de una lámina de titanio con nanopartículas de TiO ₂ sobre su superficie (arriba) y foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C (abajo)	94
Figura 5.8: Imágenes SEM del foto-electrodo nanoestructurado oxidado a 750°C y empleado en ensayos electroquímicos y foto-electroquímicos	95
Figura 5.9: XRD de los foto-electrodos “referencia” y aquellos sintetizados a 450, 600, 750 y 900°C	97
Figura 5.10: XRD de los foto-electrodos sintetizadas a 450 y 600°C durante 30 y 60 minutos	99
Figura 5.11: XRD de los foto-electrodos sintetizados a 750°C durante 30 y 60 minutos y del foto-electrodo nanoestructurado y nanoestructurado y oxidado a 750°C	100

Lista de tablas

Tabla 4.1: Parámetros eléctricos en oscuridad y bajo irradiación de los foto-electrodos sin sensibilizar	70
Tabla 4.2: Parámetros eléctricos en oscuridad y bajo irradiación de los foto-electrodos sensibilizados	71
Tabla 4.3: Valores numéricos de parámetros obtenidos para distintos foto-electrodos	79
Tabla 4.4: Valores numéricos del “ <i>flat band potential</i> ” (V_{fb}) y del número de portadores de cargas (N_d) para algunos foto-electrodos	83
Tabla 5.1: Incrementos porcentuales de masa en una muestra de titanio calentada a distintas temperaturas	87

Agradecimientos

A lo largo de estos años que me ha demandado el presente trabajo de tesis, he compartido momentos y experiencias con un gran número de personas a las que por este medio deseo agradecer.

En primer lugar, deseo agradecer a mis padres, hermana y familia por su apoyo incondicional.

A mis directores Alberto Capparelli y Arnaldo Visintin, a las autoridades del INIFTA, a la ANPCyT, al CONICET y a la CIC, por permitirme realizar el presente trabajo de tesis.

A Fabiana Gennari del centro atómico Bariloche, por el apoyo desinteresado que me ha brindado en la obtención de imágenes SEM de alta resolución.

A Liliana Gassa, Daniela Becker, Guillermo Benitez, Guillermo Garaventa, Miguel Pasquale, Jorge Massarutti, Alicia Ledesma, José L. San Martín, Silvia Real, Felipe Rodríguez Nieto, María José Rodríguez Presa, Pablo Fernandez, Jorge Thomas, Darío Scolari, Aldo Rubert, Ana Melendez y Diego Celi, por el apoyo brindado en la realización del presente trabajo de tesis.

También deseo agradecer a una gran cantidad de personas que, más allá de lo profesional, hemos compartido muy buenos momentos durante estos años. Ellos son Fernando Amarilla, Carlos Cánova, Fernando Cánova, Federico Castez, Paula Faccia, Natalia Fagali, Ulises Fagioli, María Inés Florit, Mariano Fonticelli, Abrahan Formoso, Fernando García Einschlag, Ana Huergo, María Elisa Martins, Marcela Martín, Daniela Nichela, Luciano Carlos, Luis Palacio, Verónica Pastor, Dionisio Posadas, Roberto Salvarezza, Carlos Tori, Ricardo Tucceri, René Calzada, Daniel Turne, Rita Humana, Silvina Ramos, Luís Horacio Cotignola, Daniel Libera, Martín Libera, Marcos Madrid y a mis compañeros de inorgánica.

Y en particular, por sus inagotables anécdotas, a Julito Aramburu.

Capítulo I: Introducción y objetivos generales

En este primer capítulo se introduce de manera general a la problemática actual referida a cuestiones energéticas, debido principalmente a la dependencia de fuentes de energía no renovables empleadas actualmente para satisfacer la elevada demanda energética de la vida moderna, y las alternativas renovables que se han planteado.

En particular, se presenta y describe un dispositivo diseñado para absorber radiación solar y convertirla en energía aprovechable, denominada celda solar foto-electroquímica.

El presente trabajo de tesis se basa en la síntesis y estudio de materiales que sean adecuados para absorber radiación solar y convertirla en energía química, con el objeto de obtener y recopilar información que permita, en un futuro lo más próximo posible, confeccionar un dispositivo capaz de aprovechar la energía proveniente del sol de manera eficiente. Para ello se han estudiado y caracterizado una serie de materiales desarrollados a fin de dilucidar las causas que conllevan a que algunos de ellos presenten mejores respuestas ante la presencia de radiación visible que otros. Con esta información se podrían invertir esfuerzos en confeccionar materiales cada vez más aptos para emplearse en celdas solares foto-electroquímicas.

Al final del capítulo se describen y comentan los objetivos planteados en este trabajo.

1.1 Fuentes de energía empleadas en la actualidad

En la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía primaria existen una serie de inconvenientes. Por un lado estos combustibles no son renovables, lo que impide utilizarlos indefinidamente dado que en algún momento se agotarán. Según informes del Instituto Argentino de la Energía “General Mosconi”, las reservas de hidrocarburos en nuestro país han descendido drásticamente desde el año 2000 hasta la actualidad, lo que implica que en los próximos años el suministro de energía se va a ver seriamente afectado [1,2]. El inconveniente del descenso de las reservas de hidrocarburos se ve agravado por el notable incremento en la demanda energética que requiere la sociedad actual, tanto en lo cotidiano como en lo industrial.

Otros de los inconvenientes asociados con la dependencia de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía se encuentran relacionados con su impacto negativo hacia el medio ambiente. La utilización de combustibles fósiles produce una serie de sustancias contaminantes, dependiendo del tipo de combustible y de la zona geográfica de su explotación. El gas natural, que se encuentra compuesto principalmente por una mezcla de metano, etano, propano y butano, donde la cantidad relativa de dichos componentes depende de la zona de explotación del recurso energético, es uno de los combustibles fósiles más “limpios” que se conocen, dado que los principales residuos implicados durante su combustión son dióxido de carbono (CO_2) y agua. El CO_2 es producto de combustión de todos los combustibles fósiles y dada la elevada cantidad consumida de dichos recursos, su concentración en la atmósfera se incrementa notablemente. Por tratarse de un gas de invernadero, el CO_2 se encuentra íntimamente implicado en el fenómeno conocido como calentamiento global [3].

Ejemplos de combustibles fósiles menos “limpios” o más contaminantes que el gas natural son los derivados del petróleo y el carbón. Ambos suelen contener una gran cantidad de impurezas que son quemadas junto al combustible, ocasionando un daño al ambiente de mayor magnitud. Un ejemplo de ello es el petróleo venezolano, el cual contiene grandes cantidades de azufre [4]. Los combustibles derivados de dicho petróleo y demás fuentes de combustibles fósiles con altos niveles de azufre emiten a la atmósfera grandes cantidades de SO_2 . Como consecuencia, la utilización de combustibles fósiles con altos contenidos de azufre incrementa notablemente el fenómeno conocido como lluvia ácida [5,6].

Además del impacto negativo que genera la utilización de combustibles fósiles sobre el medio ambiente, se suman inconvenientes en la salud y por lo tanto en la calidad de vida de las personas que viven en grandes aglomeraciones urbanas y respiran aire saturado de sustancias perjudiciales emanadas por la quema de hidrocarburos.

Estos inconvenientes relacionados con la dependencia de combustibles fósiles como fuente primaria de energía han impulsado el desarrollo de otras metodologías y tecnologías en concepto de energía. Entre las alternativas se encuentran la energía hidroeléctrica, nuclear, la biomasa, eólica, geotérmica, mareomotriz y solar.

La generación de energía hidroeléctrica es una de las fuentes más importantes en la actualidad, después de la generada a expensas de los hidrocarburos. Esto se debe a que dicho recurso se encuentra extensamente distribuido en la corteza terrestre, lo que facilita su explotación. También, los costos de la hidroelectricidad son relativamente bajos, lo que

lo hace un recurso muy competitivo. Uno de los inconvenientes de dicha fuente energética se encuentra relacionado con su impacto sobre el medio ambiente. La biomasa acumulada en la reserva de agua se descompone, desprendiendo metano y dióxido de carbono, ambos gases de invernadero. Por otra parte, las represas muchas veces representan un obstáculo para la migración de peces y en varias ocasiones la reserva de agua producida inunda pueblos enteros, por lo que mucha gente debe ser trasladada para su construcción [7].

La energía nuclear no representa una solución viable, dado que requiere combustible para su funcionamiento, que tiene una abundancia limitada en el planeta. No es una fuente de energía segura y sus desechos son de extrema peligrosidad [7]. La dependencia a gran escala de la energía nuclear conllevaría a lo largo de los años a un incremento en el costo de la electricidad, dado que su combustible se agotaría paulatinamente [8].

La biomasa fue la primera fuente de energía utilizada por el hombre. Hoy en día se continúa utilizando madera y materia orgánica como combustible, pero su utilidad se ve limitada a una pequeña producción, dado que las tierras disponibles para dicho fin no abundan. La producción en masa de dicho combustible implicaría escasez y aumento en los precios en los alimentos, ya que se verían afectadas grandes áreas empleadas en la agricultura y ganadería [7]. Asimismo, produciría una gran cantidad de polución debido a los desechos de combustión arrojados al ambiente.

Una de las alternativas más viables en la actualidad corresponde al empleo de la energía eólica. Es una fuente de energía segura y pueden ser explotadas zonas desérticas, disminuyendo al mínimo el impacto al medio ambiente. Por este motivo dicha fuente de energía se expande rápidamente en el mundo [7]. Un inconveniente que presenta esta alternativa es que la energía eólica solo es explotable masivamente en zonas donde el viento es constante. Por fortuna, al sur de nuestro país se encuentran condiciones favorables para la explotación de dicho recurso, lo que ha promovido el desarrollo de pequeños parques eólicos [9]. Un resultado concreto del potencial eólico del sur de Argentina es la instalación de una planta piloto en la localidad de Pico Truncado, donde se trabaja en el desarrollo de la tecnología de producción y almacenamiento de hidrógeno [10].

Respecto a la energía geotérmica, pocos países disponen de condiciones favorables para su explotación a gran escala [7], limitando su empleo a ciertas zonas.

La energía mareomotriz constituye hasta el momento una fuente de energía relativamente cara y es dificultosa su explotación a gran escala [7].

El sol irradia la Tierra con una potencia de 100.000 terawatts. Una hora de dicha radiación proveería de energía a la humanidad durante años [7,11,12], sin embargo no se han desarrollado dispositivos que permitan explotar la radiación solar de manera eficiente. Estos datos, que no son menores, perfilan a la energía proveniente del sol como una de las fuentes de energía alternativa favoritas. En la actualidad los costos de la energía producida a expensas de la radiación solar son altos, pero la misma podría descender en las próximas décadas, debido al desarrollo de nuevos dispositivos y su consiguiente producción en masa, lo que convertiría a la energía solar en un recurso competitivo [8,13].

Una forma de aprovechar la radiación proveniente del sol es concentrarla empleando espejos para evaporar un líquido que promueve el movimiento de turbinas [7]. Otra manera, y la más conocida, es partir del empleo de celdas solares. Las celdas solares son dispositivos que a partir de radiación solar que incide sobre ellos entregan determinada potencia eléctrica.

Uno de los inconvenientes que presenta la energía solar estriba en el hecho de que la misma no es explotable durante la noche y la potencia eléctrica entregada por los dispositivos basados en la absorción de radiación solar depende de variables geográficas y climáticas tales como la nubosidad, latitud, altitud, etc [7,12,14]. Pero esta dependencia de la potencia suministrada por dispositivos solares con la zona geográfica, el período del año y las condiciones atmosféricas se ve contrarrestada por beneficios que solo son aplicables al concepto de la energía solar. Uno de los más sobresalientes beneficios que presentan los dispositivos promovidos por radiación solar es que la escala de los mismos puede adaptarse a una determinada necesidad. Esto es, pueden construirse grandes plantas para proveer energía eléctrica a ciudades, o pequeños dispositivos para abastecer automóviles y/o diminutos aparatos electrónicos. Otra de las ventajas inminentes de manipular el escalado de estos dispositivos, es que varias zonas rurales o anegadas, desprovistas de red de energía eléctrica, podrían auto-abastecerse directamente a partir de la energía proveniente del sol.

Por estos beneficios exclusivos de la energía solar, la potencia eléctrica generada por el empleo de dicha fuente de energía se ha incrementado exponencialmente desde el año 1990, pero debido al costo de los dispositivos solares, solo es redituable en zonas donde no hay red eléctrica, o para usos temporales como en campamentos, etc [12,15]. Para la aplicación a gran escala de la energía solar es necesario desarrollar dispositivos más económicos.

1.2 Almacenamiento de energía

Otro de los inconvenientes a solucionar en un futuro próximo se encuentra relacionado con el almacenamiento de energía [16]. Muchas de las alternativas al empleo de combustibles fósiles, como la energía solar y eólica, dependen de condiciones temporales y climáticas, lo que impide explotar estos recursos permanentemente. Una de las soluciones consiste en emplear estas fuentes renovables de energía para producir hidrógeno, el cual puede ser utilizado cuando sea necesario. De esta manera el hidrógeno se perfila como una alternativa viable como combustible en el futuro [8,13].

En la actualidad, la manera más estudiada de producir hidrógeno es a partir del empleo de radiación solar. De este modo se almacena energía solar en forma de energía química, de forma totalmente limpia. Luego, empleando las denominadas celdas de combustible, es posible generar electricidad a partir de dicho elemento [17,18], o ser quemado directamente en presencia de oxígeno.

La producción de hidrógeno no solo permitiría independizarse de las condiciones necesarias para producir energía, sino que además sería posible transportar el elemento a zonas donde las fuentes de energía renovables no son explotables.

La fuente más abundante de hidrógeno es el agua, por ende la mayor parte de los estudios en el desarrollo de dispositivos a emplearse en la conversión de radiación solar en energía química utilizan el agua como materia prima.

En la siguiente sección se describirá el concepto de celda solar foto-electroquímica, cuyo objetivo consiste en almacenar energía química en forma de hidrógeno a partir de agua y radiación.

1.3 Celdas solares foto-electroquímicas

La forma más conocida de explotar la energía proveniente del sol hasta hace poco tiempo consistía en el empleo de dispositivos de estado sólido que utilizan materiales inorgánicos. Hoy en día, el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías permiten confeccionar otra clase de dispositivos empleados para el mismo fin.

Una manera de explotar la energía proveniente del sol en forma de radiación electromagnética consiste en almacenarla como energía química, electrolizando el agua a partir de luz en oxígeno e hidrógeno empleando celdas foto-electroquímicas (PEC, por sus

siglas en inglés). Fujishima y Honda fueron los primeros investigadores en desarrollar este tipo de tecnología [19]. En la figura 1.1 se representa esquemáticamente el principio de funcionamiento de una PEC.

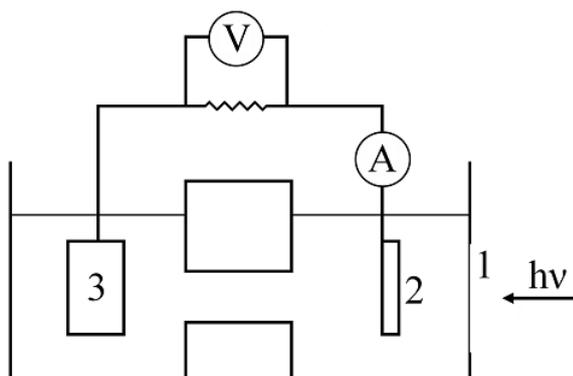


Figura 1.1: Esquema básico de una celda solar foto-electroquímica.

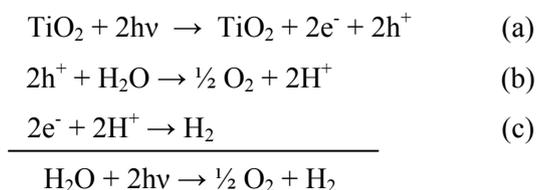
La radiación ingresa por una ventana transparente (1) a la celda que contiene una determinada solución acuosa, Fujishima y Honda utilizaron una solución de pH 4.7. Luego, la radiación incide sobre el foto-electrodo (2) donde éste material genera portadores de carga que dan origen a la circulación de corriente a través de la celda. De tratarse de un material semiconductor de tipo-n, en el compartimiento donde se encuentra el foto-electrodo se produciría una oxidación, y de tratarse de un material semiconductor de tipo-p se produciría una reducción. El circuito es cerrado empleando un contra-electrodo de platino (3) sumergido en un segundo compartimiento. El foto-electrodo y el contra-electrodo son separados en distintos compartimientos a fin de obtener los gases, oxígeno e hidrógeno, por separado. De producirse una oxidación en el compartimiento del foto-electrodo, en el contra-electrodo se llevaría a cabo una reducción y viceversa. El amperímetro (A) y el multímetro (V) se utilizan para registrar las corrientes y diferencias de potencial implicadas en la celda.

El foto-electrodo es un electrodo sensible a la radiación. Consiste en un determinado semiconductor soportado sobre una superficie conductora, esta última conectada a un alambre conductor con el cual se pueden establecer conexiones con equipamiento para desarrollar estudios electroquímicos.

Fujishima y Honda desarrollaron un foto-electrodo de aproximadamente 1cm^2 de área. Como material semiconductor, utilizaron un cristal de TiO_2 calentado a 700°C durante 4hs a una presión entre 10^{-4} a 10^{-5} torr a fin de aumentar su conductividad. Como fuente de radiación emplearon una lámpara de Xenón de 500W de potencia. Utilizando un potenciómetro obtuvieron voltamperogramas empleando el foto-electrodo como electrodo de trabajo, registrando la corriente que circulaba por el sistema tanto en oscuridad como en presencia de radiación, encontrando que, luego de cierto valor de potencial, la corriente registrada bajo irradiación era mayor que la registrada en oscuridad a un potencial determinado [19], demostrando que la radiación promocionaba la circulación de cargas.

La dirección del flujo de la corriente indicaba que en el contra-electrodo se estaba produciendo una reacción de reducción (los electrones recorrían el circuito externo desde el foto-electrodo hasta el contra-electrodo de platino), por lo que se debía desprender hidrógeno en el electrodo de platino y oxígeno en el foto-electrodo, tratándose el TiO_2 de un semiconductor de tipo-n. Utilizando cromatografía gaseosa, estos investigadores habían demostrado con anterioridad el desprendimiento de oxígeno en el foto-electrodo [20].

Estos autores sugirieron que el agua podría llegar a descomponerse según el siguiente mecanismo:



Según este modelo, el TiO_2 del foto-electrodo es excitado a partir de la absorción de dos fotones (a), generando electrones y huecos. Luego, el agua se oxida con los huecos en el foto-electrodo (b) y se reduce en el contra-electrodo con los electrones que fluyen hasta él a través del circuito externo (c). Como proceso neto se obtiene que el agua es descompuesta en oxígeno e hidrógeno a partir de la radiación, siendo el semiconductor el promotor de la reacción activado por la radiación. Resulta importante aclarar que el paso “a” representa un proceso global por el cual el material semiconductor se excita a partir de la absorción de dos fotones. No se plantea que el proceso sea bifotónico.

Por medio de esta tecnología podría producirse hidrógeno de manera limpia, es decir, empleando exclusivamente energía solar. Luego, dicho hidrógeno podría almacenarse y transportarse a donde sea requerido.

Como se comentó en la sección anterior, el hidrógeno de esta manera producido puede quemarse en presencia de oxígeno para dar nuevamente agua o, puede utilizarse como combustible en las ya mencionadas celdas de combustible, donde al reaccionar el hidrógeno con oxígeno el producto de la reacción vuelve a ser agua. De esta manera se generaría un ciclo de producción y consumo totalmente limpio.

Como se observará en el siguiente capítulo, el trabajo de Fujishima y Honda dio lugar a una gran cantidad de investigaciones respecto a las PEC. Desde entonces, se ha puesto énfasis en la investigación de este tipo de tecnología, ensayándose y/o desarrollándose materiales cada vez más aptos para ser empleados en una PEC.

Si bien sería ideal convertir directamente la radiación solar en energía eléctrica, se verá en el próximo capítulo que las celdas solares foto-electroquímicas permiten trabajar con una gran gama de materiales, la mayoría de los cuales son económicos y abundantes en la corteza terrestre.

1.4 Objetivos generales

En términos generales, el objetivo del presente trabajo de tesis consiste en contribuir al cuerpo de conocimientos respecto a los materiales empleados en las celdas solares foto-electroquímicas.

Para ello se desea desarrollar una metodología que permita preparar, estudiar y caracterizar materiales adecuados para ser empleados en una celda solar foto-electroquímica, con objeto de convertir la radiación proveniente del sol en hidrógeno y oxígeno a partir de agua.

De esta manera, se espera obtener información que pueda emplearse para desarrollar un foto-electrodo que sea apto para descomponer, a partir de luz solar, el agua en oxígeno e hidrógeno. Realizar cálculos teóricos con objeto de predecir el comportamiento de un determinado material en una celda solar foto-electroquímica resulta extremadamente complejo, por lo que la información que pueda obtenerse y analizarse será de carácter experimental.

Se ha elegido como material semiconductor de estudio el TiO_2 , dado que presenta una serie de características que le hacen un material adecuado para este fin. Estas características serán descritas en el próximo capítulo.

Capítulo II: Aspectos teóricos y objetivos específicos

En este segundo capítulo se exponen conceptos teóricos asociados a la física y química de foto-electrodos y celdas solares foto-electroquímicas. Así también, se describen los materiales más utilizados en la confección de foto-electrodos y las clases de celdas solares foto-electroquímicas más empleadas.

Al final del capítulo se explicitan los objetivos del presente trabajo con un carácter más específico que en el capítulo anterior.

2.1 Aspectos teóricos básicos asociados a materiales semiconductores

2.1.1 Teoría de bandas

Los electrones en un átomo se distribuyen sobre el mismo en regiones denominadas orbitales, cuyas energías y distribución espacial se describen con la denominada mecánica cuántica. Según este modelo, los electrones ocupan sucesivas capas del átomo, siguiendo el principio de exclusión de Pauling. El cuadrado de la función de onda correspondiente a cada nivel energético describe la probabilidad de hallar los electrones en dicho nivel.

Cuando dos átomos en el vacío se acercan lo suficiente, los mismos comienzan a interactuar, perturbando la distribución de los electrones respecto al de los átomos aislados y, por lo tanto, se modifica la probabilidad de hallarlos en ciertas regiones y sus respectivas energías. La mecánica cuántica que describía la distribución y energía de los electrones de los átomos en el vacío ya no describe la nueva configuración electrónica. Ahora, los electrones de ambos átomos se encuentran en una situación energética diferente. Debido a esta interacción, en cada átomo se desdoblán todos los estados energéticos correspondientes a los átomos en el vacío en otros dos estados, uno de mayor energía y otro de menor energía que el original. Si se continúan agrupando átomos hasta crear una red cristalina, se crearán nuevos estados debido al incremento en las interacciones entre los átomos. Cuantos más átomos se suman a la red cristalina, más interacciones se establecen.

Para el caso de un material semiconductor, como resultado de todas las interacciones se establecen dos niveles energéticos bien definidos, representados en la figura 2.1. El material consta así de una banda inferior denominada banda de valencia con una energía E_v y otra banda superior denominada banda de conducción de energía E_c . La energía que separa ambas bandas se conoce como “*band gap*” (E_{bg}). Dicho parámetro es uno de los más importantes en un material semiconductor, dado que la respuesta que este pueda brindar ante la presencia de radiación depende fuertemente del valor numérico de E_{bg} .

Resulta importante aclarar que por convención, hacia arriba del gráfico se representan los potenciales negativos.

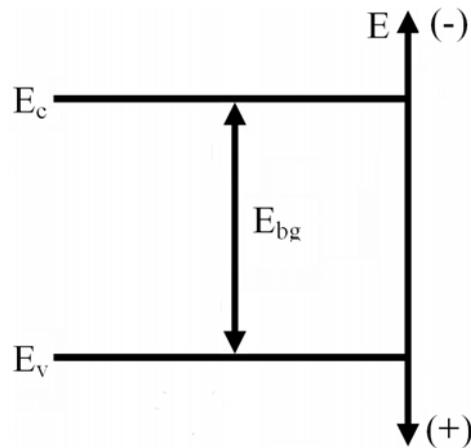


Figura 2.1: Esquema de los estados energéticos creados en un semiconductor como consecuencia de las interacciones de los átomos que constituyen la red cristalina.

2.1.2 Transferencia de cargas entre estados

Un semiconductor perfecto a la temperatura de cero absoluto es un material no conductor, dado que la banda de valencia se encuentra llena y la de conducción vacía, no existiendo portadores de carga que permitan circulación de corriente a través del material. Para que dichos materiales den lugar a la conducción de corriente, algunos electrones de la banda de valencia deben promoverse a la de conducción, creando de esta manera cargas positivas en la banda de valencia (huecos) y negativas en la de conducción (electrones). Estas entidades, huecos positivos en la banda de valencia y electrones negativos en la de conducción, son los que permiten la circulación de corriente a través del material. Según

lo observado en la figura 2.1, para que se dé lugar a esta separación de cargas, debe superarse el “*band gap*” de energía que separa a ambos estados.

Para superar el “*band gap*”, un electrón debe absorber energía equivalente o superior a dicha barrera energética. Las distintas formas a partir de las cuales pueden excitarse electrones y consecuentemente dar lugar a la circulación de corriente son: térmicamente, por dopado o por absorción de radiación [21].

Un aumento de temperatura provoca un aumento en la corriente que circula por un semiconductor, a diferencia de los metales en los cuales un aumento de temperatura provoca una disminución en su capacidad de circulación de corriente. Si la temperatura es suficiente, cierta cantidad de electrones puede ser excitada térmicamente hacia la banda de conducción en un determinado material semiconductor. Pero la promoción térmica de electrones solo es importante en materiales con “*band gaps*” relativamente pequeños. En un material semiconductor, la concentración de huecos [h] y de electrones [e] puede describirse según la siguiente relación:

$$[h] [e] = N_c N_v \exp [-E_{bg} /KT] \quad (2.1)$$

donde N_c y N_v representan la densidad de niveles de energía efectivos de la banda de conducción y de valencia respectivamente. A temperatura ambiente el término exponencial es muy pequeño, por lo que la promoción de cargas por efecto de la temperatura es tan bajo que, un semiconductor con un “*band gap*” mayor a 0.5 eV (el TiO_2 es de aproximadamente 3 eV) se puede considerar como aislante [21].

El dopado consiste en introducir impurezas en la red cristalina del semiconductor de manera de generar nuevos estados energéticos en el cristal. De esta manera la promoción de cargas entre estados, y consecuentemente la corriente que el material pueda establecer, se ve favorecida por el hecho de que la distancia entre los nuevos estados y los del cristal sin dopar suele ser pequeña [21].

La transferencia de carga debido a la absorción de radiación se establece cuando un electrón de la banda de valencia absorbe radiación electromagnética de energía igual o mayor que la energía que representa el “*band gap*”. Dado que el presente trabajo se enfoca a desarrollar materiales que sean adecuados para emplearse en la absorción de radiación solar con objeto de convertirla en energía química, éste fue el mecanismo de excitación empleado en los experimentos que serán detallados en los próximos capítulos. Los

aspectos teóricos relacionados con la excitación de un determinado semiconductor a partir de radiación se tratarán con mayor detalle en las siguientes secciones.

2.2 Fisicoquímica de un foto-electrodo en solución

2.2.1 Estados energéticos en la interfase foto-electrodo - solución

Cuando un foto-electrodo se sumerge en una determinada solución, se establecen regiones bien definidas tanto en el sólido como en la fase líquida, donde el potencial eléctrico varía según la distancia al foto-electrodo. La formación de dichas regiones resulta de la separación de cargas que ocurre en el sistema hasta alcanzar el equilibrio eléctrico [11,13,21]. La transferencia de carga entre el sólido y la solución no cesa hasta que el nivel de Fermi del semiconductor se iguale al potencial redox del electrolito. Es posible definir el nivel de Fermi, desde un punto de vista termodinámico, como el potencial electroquímico de los electrones en el sólido [21]. De esta manera, para alcanzar el estado de equilibrio eléctrico los electrones fluirán hasta igualar su potencial electroquímico entre el sólido y la solución. Además, dado que existe una conexión eléctrica externa entre el foto-electrodo y el contra-electrodo (ver figura 1.1), sus respectivos niveles de Fermi quedan igualados en condiciones de equilibrio eléctrico.

Una de las regiones que se originan corresponde a la capa de Helmholtz, que se encuentra comprendida entre la superficie del foto-electrodo y el plano formado por los iones más próximos a la superficie del sólido. Otra región corresponde a la capa difusa, que se encuentra inmediatamente después de la de Helmholtz, y es consecuencia de la diferencia de concentración de ciertas especies entre la solución cercana al foto-electrodo respecto al seno del líquido. La última región se encuentra dentro del foto-electrodo y se denomina película de espacio de carga (SCL, por sus siglas en inglés). Se debe a la acumulación de cargas en la superficie del sólido, haciendo que el potencial en dicha región difiera de la del seno del material, lo que da lugar al desdoblamiento de las bandas o niveles de energía del semiconductor. La figura 2.2 ilustra la matriz energética que se establece al sumergir un foto-electrodo a base de un material semiconductor de tipo-n en una determinada solución. Debido a la formación del espacio de carga, el potencial al que se encuentran tanto la banda de conducción como la de valencia en el seno del foto-electrodo ($E_{c,b}$ y $E_{v,b}$ respectivamente) difiere de los valores correspondientes a los mismos

parámetros energéticos en la superficie del material ($E_{c,s}$ y $E_{v,s}$), fenómeno conocido como desdoblamiento de bandas, dado que las bandas se curvan. Si bien esta diferencia puede ser apreciable, cabe destacar que el “*band gap*” del material continúa siendo el mismo, dado que la variación relativa de ambos parámetros en el seno y en la superficie del sólido es la misma. El espesor de la SCL se encuentra comprendido generalmente de 1 a 1000 nm, dependiendo de la densidad de portadores de carga y de la constante dieléctrica del semiconductor [11,22].

Cabe destacar que el nivel de Fermi no varía entre el seno y la superficie del sólido, debido a que el potencial electroquímico de los electrones debe ser el mismo en ambos sectores por tratarse de una situación de equilibrio eléctrico. Por este motivo, el nivel de Fermi sí varía respecto a la banda de valencia y la de conducción en el seno y en la superficie del semiconductor.

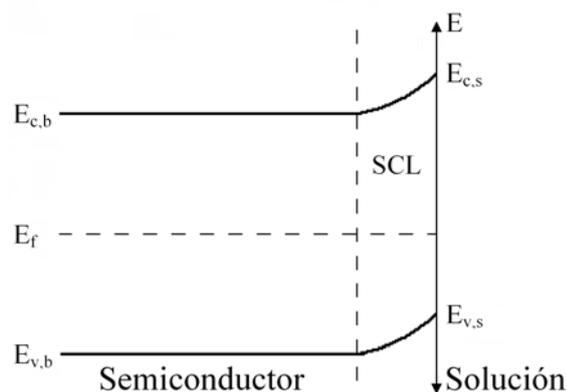


Figura 2.2: Ilustración del espacio de carga (SCL) y desdoblamiento de bandas producido al sumergir un foto-electrodo a base de un semiconductor de tipo-n en una determinada solución.

Cuando la superficie del sólido es enriquecida con huecos y despoblada de electrones (semiconductor tipo-p), las bandas se desdoblan hacia arriba, como en el caso de la figura 2.2. En caso contrario (semiconductor tipo-n), las bandas se desdoblan hacia abajo.

El grado de desdoblamiento de las bandas es directamente afectado por la aplicación de un potencial externo, dado que las cargas se moverán de acuerdo a dicho campo. Como fue comentado anteriormente, el desdoblamiento de las bandas se debe a la acumulación de cargas en la superficie, cuantas más cargas se acumulen más se

desdoblarse las bandas. Supongamos que se dispone de una matriz energética como la esquematizada en la figura 2.2, es decir, se encuentran huecos acumulados en la superficie del foto-electrodo. Si a dicho foto-electrodo se lo perturba externamente colocándolo a un potencial más bajo (más catódico) que el de su situación de equilibrio, algunos huecos migrarán hacia el contra-electrodo a través del circuito externo, perdiendo huecos la superficie del foto-electrodo. Esto conlleva a una pequeña disminución del desdoblamiento de las bandas. Si el potencial aplicado se vuelve cada vez más catódico, más huecos migrarán hacia el contra-electrodo, lo que implica una disminución aún mayor en el desdoblamiento de las bandas. Existirá un único potencial al que la banda de valencia y de conducción entre el seno y la superficie del material se igualen, es decir, que existe solo un potencial al que no hay cargas acumuladas en la superficie del semiconductor. Por lo tanto, a dicho potencial no hay espacio de carga y por ende las bandas no se desdoblan. Este potencial se denomina “*flat band potential*” (V_{fb}) y resulta de gran interés, dado que se trata de un parámetro íntimamente relacionado con el rendimiento en la foto-descomposición del agua por parte de un semiconductor.

La figura 2.3 representa esquemáticamente esta situación. Cuando se aplica un potencial igual al “*flat band potential*” no existe desdoblamiento de bandas, cuando el potencial aplicado es mayor a este ($V_{ap} > V_{fb}$) las bandas se desdoblarán hacia arriba y a potenciales aplicados menores ($V_{ap} < V_{fb}$) se desdoblarán hacia abajo.

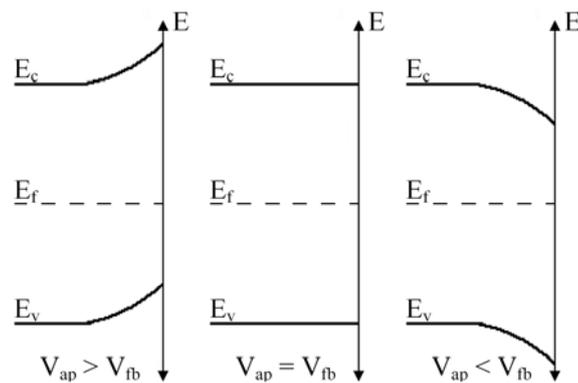


Figura 2.3: Desdoblamiento de las bandas según un determinado potencial aplicado (V_{ap}) mayor, igual o menor que el “*flat band potential*” (V_{fb}).

2.2.2 Importancia del “*flat band potential*” en un foto-electrodo

Como se comentó con anterioridad, cuando el foto-electrodo absorbe radiación de longitud de onda adecuada para promover un electrón de la banda de valencia a la de conducción, se crean dos entidades capaces de transferir cargas, un electrón y un hueco. Estas cargas pueden combinarse eliminando su energía en forma de calor o emitiendo un fotón, restando rendimiento en el proceso de foto-descomposición del agua. La absorción de energía electromagnética se lleva a cabo en la superficie expuesta a la radiación del semiconductor, región del espacio de carga. El campo eléctrico de dicha región promueve la separación de estas cargas [11,13,22,23,24]. Es por ello que dicho espacio resulta importante en lo que respecta al rendimiento de un semiconductor, dado que un elevado valor del “*flat band potential*” permitirá una mayor separación de portadores de carga que un V_{fb} pequeño, mejorando la respuesta foto-electroquímica del sistema. Si se aplicase sobre el foto-electrodo un potencial igual al “*flat band potential*” mientras se irradie con una determinada fuente, no se observaría ninguna respuesta ante la presencia de la radiación, dado que el sólido no dispone de un campo eléctrico sobre su superficie que permita separar el electrón del hueco, que se atraen fuertemente por fuerzas de carácter electrostáticas.

En el caso de un semiconductor de tipo-n (como en el caso del TiO_2) el campo eléctrico en la región de espacio de carga es tal que canaliza los huecos hasta la solución (donde oxidan al agua) y a los electrones hacia el seno del semiconductor hasta recorrer el circuito eléctrico externo para finalmente reducir al agua en el contra-electrodo. Lo inverso sucede para un material semiconductor de tipo-p [22].

2.2.3 Proceso de absorción de radiación de un foto-electrodo en solución

En la figura 2.4 se esquematiza la variación del potencial de un semiconductor de tipo-n en oscuridad (A) y bajo irradiación (B). En el esquema A, se observa la matriz energética de un electrodo semiconductor en equilibrio con una determinada solución, dado que el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra igualado al potencial redox del electrolito. Al ser irradiado el foto-electrodo, la promoción de electrones a la banda de conducción como consecuencia de la absorción de radiación de energía adecuada perturba la situación de equilibrio, llevando al semiconductor a potenciales más negativos. Debe recordarse que los potenciales más negativos por convención se representan hacia arriba

en los diagramas de energía. Cuando el foto-electrodo se encuentra irradiado en condiciones de circuito abierto no puede circular corriente por la celda y la acumulación de cargas en la superficie del semiconductor es máxima, por lo tanto el potencial al que se encuentra el foto-electrodo en dichas condiciones ($V_{ca,luz}$) es máximo. En este caso se llega a un equilibrio dinámico donde la velocidad de recombinación hueco-electrón se iguala a la producción de huecos y electrones a partir de la radiación que incide en el foto-electrodo. Otro parámetro que puede definirse es el potencial a circuito abierto en oscuridad ($V_{ca,osc}$). La diferencia entre el potencial observado en condiciones de oscuridad e irradiación es una buena medida de la actividad de un foto-electrodo, por lo que dichos parámetros han sido determinados en los foto-electrodos sintetizados en el presente trabajo de tesis.

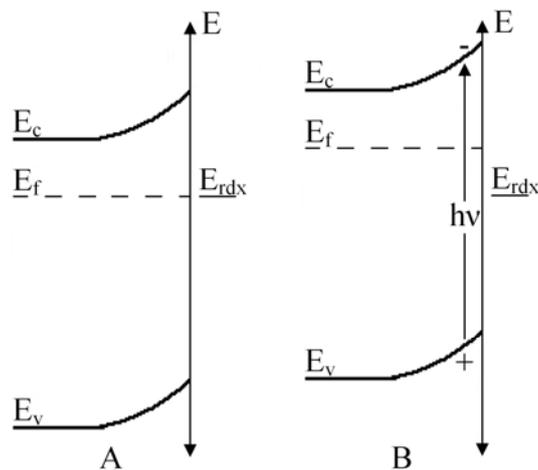


Figura 2.4: Representación de la variación de energía de un semiconductor tipo-n en oscuridad (A) y bajo irradiación (B).

Cabe destacar que el nivel de Fermi también se ha visto desfasado por la absorción de radiación. Ahora existe una diferencia entre dicho nivel energético y el potencial redox de la solución, que no varía con la absorción de radiación por parte del foto-electrodo.

Cuando se cierra el circuito eléctrico, determinada cantidad de electrones migran hacia el contra-electrodo (dado que se trata de un semiconductor de tipo-n) y la misma cantidad de huecos hacia la solución. La corriente resultante, que permite descomponer al agua, se debe a la diferencia entre el potencial del nivel de Fermi y el potencial redox de la solución, establecidas como consecuencia de la acumulación de cargas producidas por la

absorción de radiación en la superficie del semiconductor. En otras palabras, el potencial electroquímico de los electrones tiende a igualarse. Si cesa la iluminación del foto-electrodo, las cargas migrarán hasta restablecer el equilibrio electroquímico, donde se igualarían nuevamente los valores del nivel de Fermi y del potencial redox del agua (esquema A de la figura 2.4). Por otro lado, si se mantiene irradiado el foto-electrodo en condiciones de circuito cerrado, se llegará a un equilibrio dinámico donde la velocidad de promoción de cargas por parte de la radiación se ve igualada a la velocidad de recombinación electrón-hueco y a la corriente que circula por el sistema.

Resulta importante destacar que los huecos presentarán un potencial de oxidación establecido por la posición del desdoblamiento de la banda de valencia ($E_{v,s}$ de la figura 2.2) y podrán oxidar especies cuyo potencial formal sea más negativo que aquél. Así mismo, los electrones reducirán especies cuyo potencial formal se encuentre por debajo del nivel de conducción del semiconductor ($E_{c,s}$ de la figura 2.2). En otras palabras, para que una determinada especie como el agua pueda ser descompuesta a en una PEC, el potencial redox del compuesto involucrado debe encontrarse comprendido por el “band gap” del semiconductor que conforma el foto-electrodo. El amplio “*band gap*” del TiO_2 permite oxidar al agua [11,13,21,22,23,25], situación que será descrita con mayor detalle en la sección 2.4.1.

2.3 Breve reseña del estado actual en el desarrollo de foto-electrodos

2.3.1 Requerimientos básicos para la viabilidad de un foto-electrodo

El componente más importante de una celda solar foto-electroquímica es el foto-electrodo. La respuesta de este ante la radiación dependerá marcadamente de sus propiedades como material semiconductor, y por lo tanto, el rendimiento de la PEC y su viabilidad comercial dependerá estrictamente de la eficiencia del foto-electrodo empleado en su confección. Para llegar a producir celdas solares foto-electroquímicas a nivel comercial se deben desarrollar foto-electrodos eficientes.

Un determinado material semiconductor debe suplir una serie de requerimientos indispensables para formar parte de una PEC, entre ellos, debe ser altamente eficiente, durable y llevar aparejado un bajo costo de manufactura y mantenimiento [11-13,15,21-

29]. A continuación se describen estos requerimientos, algunos de los cuales ya se han mencionado:

Aplicabilidad:

* La banda de conducción del material debe encontrarse por arriba (ser más negativo) que el potencial formal de reducción del agua, y el nivel de valencia debe encontrarse por debajo que el potencial formal de oxidación del agua.

Eficiencia:

* Contener un “*band gap*” en un rango de 1.5 a 2.0 eV, dado que un valor más elevado restaría considerablemente al rendimiento.

* Una manera de hacer más eficiente una PEC consiste en emplear un foto-cátodo (foto-electrodo a base de semiconductor tipo-p) en vez de un contra-electrodo metálico, dado que ello aumentaría a partir de la radiación solar la diferencia de potencial entre ambos foto-electrodos.

* Debe contener una baja resistencia a la transferencia de carga.

* Debe contener un “*flat band potential*” relativamente elevado.

Estabilidad y durabilidad:

* Debe tratarse de un material resistente a la corrosión y foto-corrosión.

* Debe ser un material extremadamente estable y requerir el mínimo mantenimiento.

Seguridad:

* Deben emplearse materiales que no sean tóxicos o dañinos para el medio ambiente.

2.3.2 Materiales semiconductores más empleados

El silicio es el material semiconductor más empleado en la actualidad para confeccionar dispositivos que permiten explotar la radiación solar [12,15]. Ello se debe principalmente a que se trata de una tecnología bien conocida y el Si es un elemento semiconductor que contiene un pequeño “*band gap*” (aproximadamente de 1.1eV para el silicio cristalino). Uno de los inconvenientes que presenta este material es su elevado costo, por lo que para reducir gastos en la manufactura de las celdas solares se han

desarrollado películas delgadas del semiconductor sobre ciertos sustratos, reduciendo considerablemente la cantidad de silicio requerido [12,15].

Otros de los materiales semiconductores más comunes, como el Ge, GaP, GaAs y InP también contienen “*band gaps*” relativamente bajos [12,13,22]. El CdTe muestra un buen comportamiento por lo que suele ser empleado, pero su aplicación se ve limitada por la elevada toxicidad del Cd [12,15]. Todos estos semiconductores demuestran buen comportamiento cuando se los emplea en dispositivos de fase sólida, pero no han mostrado resistencia a la corrosión o foto-corrosión por tiempos prolongados en una PEC y son materiales extremadamente caros, por lo que su aplicación en una celda solar foto-electroquímica se ve limitada.

Para suprimir el inconveniente de la corrosión y la foto-corrosión suelen emplearse foto-electrodos a base de óxidos, dado que se trata de compuestos más estables. Entre los óxidos más utilizados se encuentran el ZnO, WO₃, Fe₂O₃, SnO₂, Nb₂O₅ y el Ta₂O₅, sin embargo la mayoría de los estudios sobre foto-electrodos se basan en el TiO₂ como material semiconductor [11-15,19-87]. Las cualidades que hacen del TiO₂ uno de los óxidos semiconductores favoritos se enumeran a continuación:

- Es un material sensible a la radiación y en estado excitado reacciona con el agua.
- Es un material termodinámicamente estable ante la corrosión y la foto-corrosión en soluciones acuosas a cualquier pH.
- El material no es soluble en soluciones acuosas tanto alcalinas como ácidas, por lo que un foto-electrodo a base de TiO₂ no será disuelto por el medio.
- Es un material abundante y económicamente accesible.
- No es una sustancia perjudicial para la salud y el medio ambiente.

Es debido a estas cualidades por lo que se ha optado en emplear TiO₂ como material semiconductor en el presente trabajo de tesis. Si bien el TiO₂ contiene una serie de desventajas, como su elevado “*band gap*” de 3.2 eV para la variedad cristalina anatasa (absorbe por debajo de 388nm) y de 3 eV para el rutilo (absorbe por debajo de 413nm) [11,12], se han desarrollado tecnologías que permiten suplir dichos inconvenientes. Una manera consiste en dopar el material semiconductor. En algunos trabajos se encuentra que dopando al TiO₂ con distintas metodologías y elementos puede reducirse el “*band gap*” de este material [23,26,71,72,76]. Otra alternativa que se ha desarrollado para superar esta

desventaja consiste en el empleo de los denominados sensibilizadores, concepto que será tratado con detalle en la sección 2.4.2.

2.3.3 Foto-electrodos a base de materiales nanoestructurados

En la actualidad, la nanotecnología se ha convertido en una valiosa herramienta en lo que respecta a la síntesis de nuevos materiales, ya que permite desarrollar estructuras con dimensiones del orden del nanómetro.

El interés en aplicar esta tecnología en el campo de las celdas solares foto-electroquímicas estriba en el hecho que un foto-electrodo sintetizado empleando nanotecnología podría aumentar considerablemente la eficiencia de una PEC [11,12]. Ello se debe a que un material nanoestructurado contiene un área superficial real extremadamente grande en contacto con la solución, lo que permite una mayor absorción de radiación incidente sobre el mismo y una mayor superficie disponible para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga hacia la solución, por lo que cabría esperar mejoras en el rendimiento de una PEC a base de un foto-electrodo confeccionado empleando nanotecnología.

Se han desarrollado diferentes técnicas que permiten depositar TiO_2 en forma de nanoestructuras sobre diferentes sustratos. Con algunas de ellas se llega a obtener nanopartículas de óxido de titanio sobre el sustrato empleado, por lo que suele denominarse TiO_2 nanocrystalino al semiconductor utilizado para confeccionar el foto-electrodo [30-36,38,39,44-46,60-70,73-75,77,79,80,83-87,97]. Otras técnicas desarrolladas han permitido depositar el óxido de titanio en forma de estructuras cilíndricas bien definidas, denominados nanotubos de TiO_2 [28,29,47-57,82,84-87,89]. El fundamento de la técnica es sencilla y consiste en un depósito electroquímico. Para llevar a cabo el depósito se coloca una lámina de titanio pulida durante cierto tiempo a un potencial de alrededor de 20 voltios en una celda electroquímica conteniendo una solución acuosa ligeramente acidificada y una determinada sal de flúor. De esta manera se genera algo de HF en solución, que al ser un agente altamente corrosivo disuelve titanio del electrodo que luego vuelve a depositarse sobre el mismo, generando pequeñas aglomeraciones bien definidas que dan origen a las nanoestructuras de óxido de titanio que pueden ser apreciadas con un microscopio SEM de alta resolución.

2.3.4 Metodologías empleadas en la confección de foto-electrodos a base de TiO₂

Como se comentó con anterioridad, un foto-electrodo consta de un material semiconductor soportado sobre un determinado sustrato. Para soportar el TiO₂, en la mayoría de los trabajos publicados se utilizan como sustratos óxidos transparentes y conductores, como el óxido de estaño dopado con flúor (SnO₂:F) [12,15,30-33,36,38,44,67-69,75,84,85,87] o el óxido de estaño e indio (In₂O₃:Sn, conocido como ITO) [12,34,36,73,77], aunque los costos de estos materiales son altos. También ha sido estudiado el depósito del óxido de titanio sobre silicio [30,36,70,88] o titanio [31,97].

Algunos autores emplean TiO₂ comercial [32,35,44,84], otros suelen sintetizar partículas de TiO₂ de tamaño deseado empleando la técnica denominada sol-gel [31,35,38,39,61-66,73,75,87]. Esta consiste en preparar una suspensión coloidal (Sol) empleando algún compuesto químico que contenga al metal deseado (en nuestro caso titanio). Los alcóxidos se encuentran entre los compuestos más utilizados para la síntesis de foto-electrodos a base de TiO₂, y como solvente suele emplearse alcoholes. Luego, se lleva a cabo la hidrólisis y la condensación de este sol, formando un material espeso de sólido y solvente denominado gel. Dicho sólido consiste en una dispersión de nanopartículas de TiO₂ de determinado tamaño. En el caso de la síntesis de foto-electrodos a base de TiO₂, el gel suele formarse a partir del agregado de agua al Sol del alcóxido de titanio. Por último, se calienta el gel de manera de eliminar restos de alcohol.

Cuando se emplean óxidos como material semiconductor en un foto-electrodo, es necesario hacerlo en forma de películas delgadas, para que la resistencia de estos materiales no limite la cantidad de corriente que una PEC pueda entregar. Se han desarrollado distintas técnicas que permiten depositar películas delgadas de TiO₂, tanto comercial como preparado por la ruta sol-gel, sobre distintos sustratos. A continuación se describen de manera breve distintas metodologías.

- “*Screen printing*” [44,69,73,86]: Técnica que consiste en pintar al sustrato con una dispersión de TiO₂.
- “*Spray painting*” [66]: En esta técnica, la suspensión de partículas de TiO₂ se coloca en un dispositivo que permite crear un spray con dicha suspensión. Con éste, se rocía el sustrato, depositándose una delgada película de TiO₂ sobre el mismo.

- “*Spray pyrolysis*” [33,45]: Esta técnica es similar a la anterior, con la diferencia que el spray consiste en un determinado compuesto de titanio que al ser depositado sobre el sustrato calentado a elevadas temperaturas se descompone en TiO_2 .
- “*Sputter deposition*” [67,68,87]: En esta técnica se eyectan átomos o moléculas desde un cátodo que es la fuente del material que se desea depositar, pudiendo emplearse TiO_2 en el caso de la confección de un foto-electrodo. Para eyectar material, suelen acelerarse gases nobles hacia la superficie del cátodo, que al impactar con el mismo provocan el desprendimiento. Luego, este material es depositado sobre el sustrato, que actúa como ánodo.

El inconveniente que presentan estas técnicas es que la adherencia del TiO_2 depositado no suele ser buena, con lo que el foto-electrodo sintetizado a partir de estas técnicas no tiene una vida útil aceptable, dado que el óxido se desprende paulatinamente del sustrato. Una alternativa consiste en depositar de manera electroquímica óxido sobre titanio [27,46,78], aunque la película de óxido resulta relativamente pasiva. También suele emplearse deposición por láser [70,88].

Una de las metodologías que resuelven el inconveniente de la adherencia del TiO_2 al sustrato, es la oxidación térmica del titanio metálico. La misma se lleva a cabo oxidando el titanio bajo llama [14,37,41,42] o con mezcla de gases calentados o en mufla [40,43,44,59,76,97]. El titanio metálico reacciona espontáneamente en aire para formar sobre su superficie una capa de óxido muy estable, a la que en más denominaremos película de óxido “nativa”. Dicha película, con un espesor que puede variar de los 10 nm a los 20 nm, se encuentra compuesta por distintas especies [27]. En contacto con el titanio metálico se ha determinado la presencia de óxido de titanio no estequiométrico (TiO_x) y en contacto con el exterior el óxido más estable, el TiO_2 . Con los tratamientos térmicos anteriormente mencionados es posible aumentar la cantidad de óxido sobre el titanio.

A partir de la oxidación térmica pueden prepararse foto-electrodos donde el sustrato consiste en una lámina de titanio, y el material semiconductor corresponde al TiO_2 nativo más óxido que creció por oxidación térmica. El beneficio más sobresaliente de esta metodología es que la película de óxido obtenida se encuentra perfectamente adherida al sustrato.

2.4 Modelos de celdas solares foto-electroquímicas

2.4.1 Celda para almacenamiento de energía química y celda regenerativa

Se han desarrollado básicamente dos tipos de celdas solares foto-electroquímicas con el objeto de aprovechar la radiación proveniente del sol empleando foto-electrodos [11]. El principio de funcionamiento de las mismas se esquematiza en la figura 2.5, donde se emplea en ambos casos un semiconductor de tipo-n. En el modelo de celda de la izquierda, cuando el foto-electrodo absorbe radiación se establece la separación de cargas en el espacio de cargas (1). El electrón promovido a la banda de conducción, es transportado a través de la banda de conducción desdoblada (2), circula por el soporte y luego a través de conexiones externas a la solución hasta el contra-electrodo, donde reduce protones a hidrógeno (3). Por su parte, el hueco de la banda de valencia oxida al agua cerrando el circuito eléctrico (4). Este último proceso de transferencia de carga conlleva aparejada una determinada resistencia, la cual ha sido cuantificada para los distintos materiales sintetizados. Desde luego, un foto-electrodo eficiente debe presentar una pequeña resistencia a la transferencia de carga.

Como proceso neto en la celda para almacenamiento de energía química se obtiene que el agua es descompuesta a partir de radiación de longitud de onda adecuada, almacenando de esta manera energía química en forma de hidrógeno. La ventaja de almacenar directamente radiación solar en energía química han hecho de este modelo de celda uno de los más empleados y estudiados en varios trabajos de investigación [8,11,13-15,19,20,22,23,26,30,31,35,40-42,51,53,56,76,78,79,88,91,94,97].

El segundo modelo de celda presenta el mismo principio de funcionamiento que el modelo anterior, con la diferencia de que en solución, generalmente orgánica, se encuentran disueltos electrolitos que componen cuplas redox reversibles. Los electrolitos más comúnmente empleados son el yoduro y triyoduro [11,12,32,33,44,48,69,73-75,84-87]. De esta manera, en vez de llevarse a cabo la oxidación y reducción del agua, se oxida la especie reducida de la cupla redox reversible y se reduce la especie oxidada de la cupla redox reversible. Como resultado, se obtiene corriente eléctrica, sin cambio neto de la composición de la celda foto-electroquímica, por lo que a esta clase de celdas suele clasificárselas como celdas solares foto-electroquímicas de tipo regenerativas.

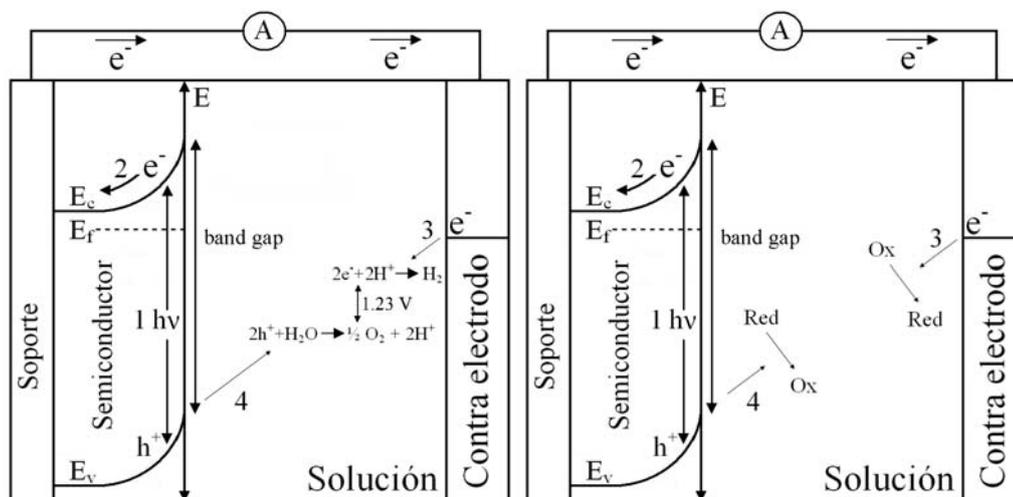


Figura 2.5: Esquemas energéticos de celdas solares foto-electroquímicas para almacenamiento de energía química (izquierda) y de tipo regenerativa (derecha).

Como se ha mencionado en la sección 2.2.3, para que el proceso de transferencia de carga pueda llevarse a cabo es necesario que el “*band gap*” del semiconductor comprenda al potencial redox de la especie a oxidar y reducir, en nuestro caso agua [11,13,21,22,23,25,76]. Dicho concepto es más fácil de asimilar observando el esquema de la izquierda de la figura 2.5, donde el potencial requerido para descomponer al agua (1.23V) se encuentra acotado por el “*band gap*” del semiconductor (3.2eV para TiO_2). Es decir, para que se transfieran electrones del contra-electrodo a la solución, la banda de conducción del semiconductor debe encontrarse por encima del potencial formal de reducción de la especie a reducirse. Análogamente, para que los huecos puedan oxidar determinada especie, la banda de valencia debe encontrarse por debajo del potencial formal de oxidación de la misma.

Cuando el “*band gap*” del semiconductor del foto-electrodo no comprende el potencial redox del agua o de las especies involucradas en una determinada celda solar, es necesario aumentar la diferencia de potencial entre el foto-electrodo y el contra-electrodo. Algunos investigadores establecen una diferencia de pH entre los compartimientos anódicos y catódicos a fin de promover la espontaneidad del proceso [22,76]. De esta manera, la potencia que entrega la celda se obtiene de una pila de concentración sumado al aporte que induce la radiación sobre el foto-electrodo. El inconveniente que dicha metodología conlleva aparejado es que con el funcionamiento de la celda el pH tiende a igualarse paulatinamente entre ambos compartimientos, por lo que se debe monitorear y regular el pH, por lo que en definitiva no resulta una metodología práctica.

De todas maneras, como se ha comentado el “*band gap*” del TiO_2 satisface la condición para observar evolución de oxígeno e hidrógeno en un gran rango de pH [13,23].

Por último, resulta importante destacar que la cantidad de óxido que se encuentre sobre el soporte determinará la respuesta del foto-electrodo ante la radiación. Se ha observado que determinada cantidad de electrones deben migrar desde el espacio de carga a través del óxido hasta alcanzar el soporte, para finalmente reducir determinadas especies en el contra-electrodo. Si la cantidad de TiO_2 es muy grande, la resistencia de dicho material perjudicará la circulación de cargas, por lo que existirá una cantidad de óxido óptima que permitirá una corriente máxima.

2.4.2 PECs a base de foto-electrodos sensibilizados

Para solucionar el inconveniente que presenta el elevado “*band gap*” del TiO_2 se han desarrollado foto-electrodos con el mismo principio de funcionamiento que el expuesto en el inciso anterior, pero adhiriendo a la superficie del TiO_2 en contacto con la solución pigmentos organometálicos denominados sensibilizadores [11-13,15,32-34,44,48,67,69,73-75,84-87]. A las celdas solares foto-electroquímicas con foto-electrodos sensibilizados suelen llamárselas celdas solares foto-electroquímicas sensibilizadas.

O'Regan y Grätzel fueron los primeros en introducir esta clase de concepto en el año 1991 a una celda solar electroquímica a base de una cupla redox reversible [61]. El elevado rendimiento encontrado en este tipo de materiales incentivó a la investigación de los mismos. Dos años más tarde Nazeeruddin y colaboradores desarrollaron un foto-electrodo sensibilizado aún mejor [62].

En la figura 2.6 se esquematiza el principio de funcionamiento de una celda solar foto-electroquímica a base de un foto-electrodo sensibilizado. El sensibilizador se impregna en la superficie del semiconductor que se encuentra en contacto con la solución. Este sensibilizador en su estado basal, representado como S^0 , se excita al recibir radiación (1). Desde el estado excitado, S^* puede proveerle un electrón a la banda de conducción del semiconductor, siempre y cuando el estado energético de dicha especie se encuentre por encima del nivel energético del extremo superior de la banda de conducción desdoblada ($E_{c,s}$ de la figura 2.2). Este electrón recorre el circuito externo hasta el cátodo, donde puede reducir protones o a la especie oxidada de una cupla redox reversible, dependiendo de la

clase de celda empleada. Por último, S^+ recupera un electrón oxidando agua o la especie reducida de una determinada cupla redox reversible, de tratarse de una celda regenerativa.

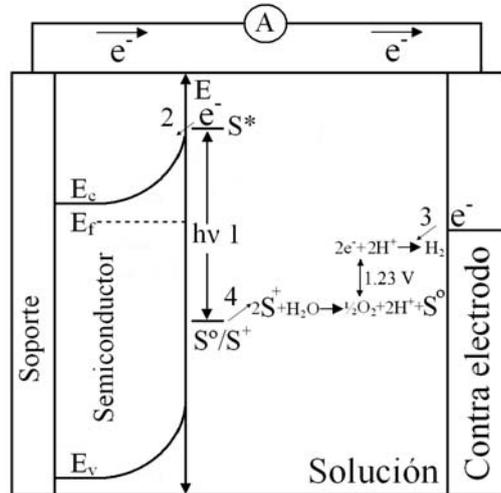


Figura 2.6: Esquema energético de una PEC a base de un foto-electrodo sensibilizado.

De esta manera, es posible reducir considerablemente el requerimiento energético para promover cargas entre los estados del semiconductor. Ahora se debe vencer la separación energética entre los estados basal y excitado del sensibilizador, que es menor que la del TiO_2 . Esto permite aprovechar una porción mayor de la radiación electromagnética que proviene del sol, por lo que se esperaría que un foto-electrodo sensibilizado presente mejor respuesta ante la radiación que uno sin sensibilizar.

Existen ciertos aspectos respecto a los sensibilizadores a tener en cuenta:

- El inconveniente del elevado “*band gap*” de un determinado óxido se reduce entonces a desarrollar sensibilizadores con una separación entre sus estados energéticos suficiente para hidrolizar al agua y además, que el nivel superior se encuentre por encima pero lo más próximo posible a la banda de conducción, de manera de optimizar el rendimiento de una determinada celda.
- La molécula debe ser estable, no solo en el medio que se emplea en la celda, sino también ante la presencia de radiación.
- Debe presentar buena adsorción en la superficie del semiconductor.

- Debe ser insoluble en el medio empleado en la celda.

Todos estos aspectos se encuentran bien estudiados para distintos tipos de sensibilizadores. Los más sobresalientes han sido compuestos organometálicos a base de Rutenio [32-34,44,48,67,69,73-75,85-87] y de ftalocianinas a base de metales de transición [74,96], estas últimas empleadas en el presente trabajo de tesis. En la figura 2.7 puede observarse la estructura de una ftalocianina, donde M representa a una determinada especie, generalmente un metal, que se encuentra coordinada por cuatro átomos de nitrógeno. La ventaja que presentan las ftalocianinas es que permiten, a una estructura orgánica fija, estudiar el efecto que producen distintas especies (M) sobre un foto-electrodo determinado. Otras importantes ventajas de las ftalocianinas como sensibilizadores se encuentran relacionadas con su elevada estabilidad química, térmica y ante la radiación electromagnética.

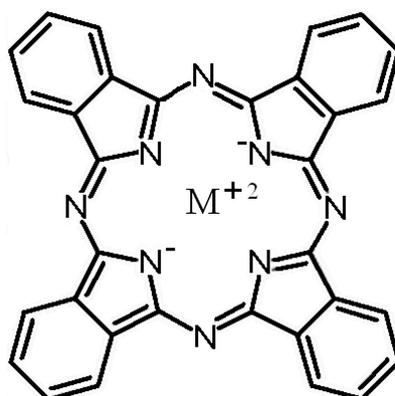


Figura 2.7: Representación estructural de una ftalocianina.

2.5 Objetivos específicos

El objetivo específico del presente trabajo de tesis consistió en sintetizar, estudiar y caracterizar foto-electrodos a base de TiO_2 como material semiconductor. Dicho óxido fue elegido principalmente por su estabilidad a la corrosión y foto-corrosión y porque reacciona con el agua cuando es irradiado.

Para ello se sintetizaron foto-electrodos por oxidación térmica de láminas de titanio en mufla, donde las temperaturas empleadas fueron 300, 450, 600, 700, 750, 800 y 900°C.

También se ha estudiado una lámina de titanio solo con su película de óxido nativa a modo de referencia, si ninguna clase de tratamiento térmico.

Durante el estudio y la caracterización de los foto-electrodos sintetizados se han determinado los siguientes parámetros:

- El “*flat band potential*”.
- La resistencia a la transferencia de carga.
- El número de portadores de carga.
- El potencial a circuito abierto en oscuridad y bajo irradiación.
- La corriente resultante cuando se irradian los foto-electrodos a circuito cerrado.

Además se han realizado estudios electroquímicos, foto-electroquímicos y cronoamperométricos.

También fueron preparados foto-electrodos conteniendo nanoestructuras de TiO_2 sobre su superficie, de modo de estudiar el efecto que las mismas producen ante la radiación para esta clase de foto-electrodos. Así también se han empleado ftalocianinas para sensibilizar algunos foto-electrodos y estudiar el efecto que las mismas inducen ante la radiación.

A continuación se listan las técnicas empleadas para la caracterización los foto-electrodos sintetizados, a saber:

- * Termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA).
- * Microscopia electrónica de Barrido (SEM).
- * Difracción de rayos-X (XRD).
- * Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Finalmente, a partir de la caracterización y experimentos llevados a cabo con los distintos foto-electrodos preparados por oxidación térmica a las temperaturas mencionadas se han determinado y estudiado:

- Las temperaturas óptimas de síntesis, es decir, aquellas que permiten desarrollar foto-electrodos por oxidación térmica de titanio de mayor eficiencia respecto a la descomposición de agua a partir de radiación visible.
- El efecto que produce el tiempo de calentamiento a una determinada temperatura de oxidación.
- Los foto-electrodos que resultan estables en las condiciones experimentales empleadas en los experimentos.
- El efecto de sintetizar nanoestructuras de TiO_2 sobre el titanio.
- La respuesta ante la radiación de algunos foto-electrodos sensibilizados con distintas ftalocianinas.

Capítulo III: Materiales y metodología

En este capítulo se describen los materiales y métodos empleados en el presente trabajo de tesis. En primer lugar se describe el procedimiento seguido para preparar los foto-electrodos. Luego se describen las técnicas electroquímicas empleadas en los experimentos y la celda utilizada en dichos ensayos. Por último, se describe el fundamento de las distintas técnicas de caracterización que fueron empleadas en el trabajo.

3.1 Preparación de los foto-electrodos

Todos los foto-electrodos empleados en el presente trabajo de tesis fueron sintetizados a partir de la técnica de oxidación térmica del titanio metálico en mufla descrito en el capítulo II. Para ello se tomaron varias láminas del elemento (Johnson Matthey, 99.7%) de 1 cm^2 y se les soldó con soldadora de punto un alambre del mismo material. Este alambre permitió realizar conexiones eléctricas para los correspondientes estudios electroquímicos y foto-electroquímicos de los distintos foto-electrodos preparados.

Luego, las láminas fueron pulidas a espejo utilizando en primer lugar lijas de 1000 y 2500 partículas por cm^2 , y finalmente empleando suspensión de alúmina marca Buehler de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m}$ y $0.3 \mu\text{m}$. De esta manera, las láminas pulidas a espejo junto con sus correspondientes alambres fueron calentadas por separado en mufla a una velocidad de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ a distintas temperaturas y distintos tiempos. El pulido de las láminas de titanio resulta esencial, ya que solo de esa manera se obtiene reproducibilidad en los resultados. Experimentos preliminares llevados a cabo con láminas de titanio lijadas no han resultado reproducibles.

Una primera serie de foto-electrodos fue sintetizada a 300, 450, 600, 700, 750, 800 y 900°C . Para ello, se tomaron 7 láminas de titanio pulidas junto con sus correspondientes alambres previamente soldados y fueron colocados en mufla por separado, empleando para cada caso una de las temperaturas indicadas. En todas estas muestras, una vez alcanzada la temperatura deseada, se procedió a abrir la tapa de la mufla a modo de enfriar rápidamente la muestra ubicada en su interior (quenching térmico). De esta manera, se sintetizaron 7 foto-electrodos por oxidación térmica a distintas temperaturas, donde el tiempo de permanencia de cada lámina a su respectiva temperatura fue prácticamente nula.

A lo largo del trabajo, especialmente en figuras, gráficos y tablas, será común nombrar a estos foto-electrodos simplemente indicando la temperatura alcanzada durante la oxidación térmica. Es decir que si se quiere citar al foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida hasta 750°C y enfriado inmediatamente alcanzada dicha temperatura, será común hacerlo como el “foto-electrodo sintetizado a 750°C”, “el foto-electrodo oxidado a 750°C” o simplemente como 750.

Por otro lado, se han tomado tres láminas pulidas con sus correspondientes alambres soldados y se han llevado por separado a 450, 600 y 750°C, pero en estos casos, una vez alcanzada la temperatura deseada se dejó oxidar térmicamente durante 30 minutos a dichas temperaturas. De esta manera fueron sintetizados foto-electrodos a tres temperaturas que ya habían sido empleadas en la primera tanda de síntesis, pero ahora se las ha dejado oxidar durante 30 minutos. A estos foto-electrodos se los citará indicando además el tiempo al que fueron sometidos a la temperatura indicada.

Por último, se realizó el mismo procedimiento para otras tres muestras a las mismas temperaturas empleadas en el caso anterior, pero ahora dejando oxidar las láminas de titanio pulidas durante 60 minutos. Al igual que el caso anterior, para citar dichos foto-electrodos se indicará el tiempo de permanencia de las láminas en la mufla junto a la temperatura de oxidación.

Como se verá en los próximos capítulos, los mencionados tratamientos térmicos conllevan a la síntesis de foto-electrodos que, a pesar de partir del mismo material de síntesis (lámina de titanio pulida), demuestran propiedades completamente diferentes. Los cambios estructurales y morfológicos producidos sobre los materiales se evidencian a simple vista, ya que las muestras adoptan distintas coloraciones según las condiciones del tratamiento térmico. Una lámina de titanio pulida presenta un color gris metálico característico. El tratamiento a 300°C no conlleva a cambios en dicha tonalidad pero a 450°C la superficie comienza a mostrar una coloración amarilla que se convierte en un violeta intenso cuando se oxida el material a 450°C durante 30 y 60 minutos. La oxidación a 600°C conlleva a la síntesis de un material azul, que se torna más intenso cuando el tiempo de oxidación es de 30 y 60 minutos a la misma temperatura. La lámina oxidada a 750°C origina un material celeste, que se torna más opaco a medida que aumenta el tiempo de permanencia de la lamina a la menciona temperatura. Finalmente, la lámina oxidada a 900°C presenta una coloración celeste intensa.

Se ha comentado en el capítulo anterior que es de esperar que un foto-electrodo de elevada área superficial muestre una mejor foto-respuesta que uno prácticamente liso

como consecuencia del pulido del titanio antes del tratamiento térmico. Por ello se procedió a sintetizar foto-electrodos empleando nanotecnología. La técnica utilizada consistió en anodizar láminas de titanio pulidas a espejo junto a sus correspondientes alambres del mismo elemento en una celda electroquímica con una solución acuosa 1M de KH_2PO_4 y 0.1M de NaF a 20V durante dos horas. Para ello se empleó un electrodo de referencia de Calomel saturado y un contra-electrodo de platino. Para alcanzar el voltaje deseado, se partió desde el potencial a circuito abierto (aproximadamente -1V) hasta los 20V a una velocidad de 500mV/segundo. De esta manera se depositó TiO_2 en forma de nanopartículas sobre la superficie del titanio. Por último, se llevó los foto-electrodos hasta 750°C para oxidar térmicamente los materiales resultantes.

Para estudiar el efecto como sensibilizador de distintas ftalocianinas, se procedió a impregnar con las mismas dos clases de foto-electrodos sintetizados. Por un lado se sensibilizaron una tanda de foto-electrodos nanoparticulados, para estudiar el efecto que estas estructuras inducen sobre un foto-electrodo de elevada área superficial. Por otro lado, fueron sensibilizados una tanda de foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica a 750°C, dado que la respuesta tanto en estabilidad como en eficiencia de este último fue la mejor observada. Se han empleado ftalocianinas de Cu^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} y TiO^{+2} . Para impregnar los foto-electrodos con las ftalocianinas se tomaron cuatro láminas de titanio calentadas hasta 750°C y cuatro láminas del mismo elemento luego de sintetizar electroquímicamente nanopartículas de TiO_2 sobre su superficie y oxidarlas a 750°C. Se preparó una dispersión alcohólica por cada ftalocianina (Aldrich, 97%, p.a.), por lo que fueron cuatro en total, empleando etanol absoluto de calidad de análisis. Cada dispersión consistió en 2×10^{-5} moles de una determinada ftalocianina en 50 ml de alcohol etílico. Luego se procedió a impregnar el TiO_2 de los foto-electrodos con una dispersión de sensibilizador diferente para cada foto-electrodo. Para ello las dispersiones fueron sonicadas durante 10 minutos y empleando una pipeta Pasteur se depositaron 9 gotas de la misma sobre el foto-electrodo a sensibilizar con la dispersión, de a tandas de a tres, esperando que se seque el solvente antes de depositar nuevas gotas sobre el óxido de titanio.

Es importante destacar que la dispersión no debe contener una gran cantidad de moléculas sensibilizadoras para no saturar la superficie del semiconductor, dado que solo las moléculas en contacto directo con el semiconductor pueden transferir carga [12].

Para que el estudio del efecto de la temperatura en la oxidación térmica del titanio resulte más efectivo, también se estudió a modo de blanco una lámina de titanio pulida, sin tratamiento térmico, la cual será citada como foto-electrodo “referencia”.

Resulta importante destacar que con las mencionadas metodologías de síntesis se ha logrado una excelente reproducibilidad en los experimentos realizados con los distintos foto-electrodos.

3.2 Estudios foto-electroquímicos

En los experimentos llevados a cabo para obtener las curvas corriente-potencial y las curvas corriente-tiempo del presente trabajo de tesis se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, donde el compartimiento del electrodo de trabajo (donde se coloca el foto-electrodo) fue diseñado de manera tal que permita el ingreso de radiación. En todos los experimentos se empleó un electrodo de referencia de Hg/HgO y un contra-electrodo de platino de elevada área superficial. El medio, en todos los experimentos, consistió en una solución acuosa 6M de KOH (Carlo Erba, p.a.). La concentración elegida de hidróxido de potasio permite trabajar con una solución de elevada conductividad. La celda fue termostatazada a 25°C en todos los experimentos.

La fuente de radiación consistió en una lámpara dicróica comercial de 250W marca ZURICH modelo MR16 ubicada a 16 cm del foto-electrodo.

3.2.1 Curvas corriente-potencial

Las curvas corriente-potencial, también llamadas voltamperogramas, fueron registradas con un potenciostato PAR modelo 263A. En todos los casos, la velocidad de barrido utilizada fue de 2 mV/s.

En la elección del intervalo de potencial barrido deben tenerse en cuenta ciertos aspectos. En primer lugar, dicho intervalo debe ser lo suficientemente grande de manera de brindar la mayor información posible y a la vez evitar la modificación electroquímica del foto-electrodo. Es decir, si el rango barrido es demasiado grande, a potenciales muy negativos el foto-electrodo se reducirá, y a potenciales demasiado positivos se oxidará. De esta manera, a medida que el foto-electrodo es ciclado en dichas condiciones variaría su composición, morfología y por supuesto su respuesta electroquímica y foto-electroquímica

(curva corriente-potencial registrada irradiando el foto-electrodo). Es decir, que al cabo de pocos ciclos, o tal vez uno, el material sintetizado térmicamente no será el mismo que se había colocado por primera vez en la celda para su estudio. Ello no es adecuado que suceda dado que el objetivo es estudiar el comportamiento foto-electroquímico del foto-electrodo tal cual se sintetizó por oxidación térmica, con la menor modificación posible en su estructura provocada por una perturbación electroquímica. De esta manera, el rango de potencial elegido, luego de varios ensayos con diferentes foto-electrodos, fue desde -0.6V hasta 0.6V (vs. Hg/HgO) para todas las curvas corriente-potencial.

Para todas las muestras se registraron curvas en oscuridad y bajo irradiación, estudiando las diferencias encontradas.

Una curva corriente-potencial registrada en oscuridad de un determinado foto-electrodo muestra un comportamiento típico de la electroquímica básica, es decir que a partir de un potencial dado la corriente asume un compromiso de carácter exponencial respecto al potencial aplicado.

Por otra parte, las curvas corriente-potencial registradas bajo irradiación de un foto-electrodo en solución muestran un comportamiento particular, dado que los procesos que dan lugar mayoritariamente a la circulación de corriente en función del potencial no se encuentran presentes en el caso de los electrodos metálicos o de un determinado foto-electrodo en oscuridad. Las curvas corriente-potencial de un foto-electrodo registradas en oscuridad y bajo irradiación se cruzan a un potencial que es igual al “*flat band potential*”, aunque esa situación es estrictamente válida cuando el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra cercano a la banda de conducción del material [21]. Lo que sucede básicamente puede describirse como sigue; en el capítulo II se comentó que al potencial del “*flat band potential*” no existe espacio de carga, lo que implica que en la superficie del semiconductor no existe un campo eléctrico que permita separar las especies fotogeneradas (electrones y huecos). De esta manera la recombinación de dichas entidades es total y por ende no se observa, desde el punto de vista electroquímico, efecto alguno de la radiación incidente sobre el material semiconductor. A medida que el potencial se vuelve más positivo que el V_{fb} , situación que más interesa describir dado que en el presente trabajo solo se aplicarán potenciales mayores al “*flat band potential*”, la superficie del semiconductor comienza a poblarse de huecos y se establece el campo eléctrico de la banda desdoblada, que crece a medida que aumenta el potencial aplicado. Cuando el potencial aplicado es apenas superior al del “*flat band potential*”, el campo eléctrico producido en la superficie del semiconductor es pequeño, por lo que la capacidad de

separación de electrones y huecos foto-generados es pequeña y por lo tanto la corriente observada a dicho potencial es mínima. Cabe destacar que bajo estas condiciones experimentales la corriente observada se encuentra gobernada por la velocidad de huecos (portadores de carga minoritaria en el material) que llegan a la superficie con objeto de oxidar al agua. A medida que se aplica un potencial mayor, aumenta el campo eléctrico en la superficie del semiconductor, aumentando la probabilidad de separar electrones y huecos, y por lo tanto aumentando la corriente observada en la curva corriente-potencial. Pero esta curva no crecerá indefinidamente, dado que comienzan a aparecer nuevos factores que impiden que la corriente aumente con el potencial, como la resistencia del material. De esta manera se llega a una corriente límite, donde la velocidad de transferencia de huecos a la solución se verá limitada, ya no por la recombinación hueco-electrón, pero si debida a la velocidad de producción de los mismos, su concentración, la capacidad de transferir cargas por parte del semiconductor hacia la solución, etc. Por lo tanto, la forma de un voltamperograma de un foto-electrodo bajo irradiación dependerá del espectro de emisión de la fuente utilizada para irradiar el foto-electrodo, el coeficiente de absorción del material, la distancia que deben migrar las cargas para reaccionar y la velocidad de recombinación hueco-electrón [21].

3.2.2 Curvas corriente-tiempo

Las curvas corriente-tiempo, también conocidas como cronoamperometrías, se llevaron a cabo con el mismo equipamiento empleado para obtener las curvas corriente-potencial. Para cada curva se ha aplicado un potencial de 0.6V (vs. Hg/HgO) al foto-electrodo en estudio. A dicho potencial la separación de entidades electrón-hueco es importante para todos los foto-electrodos estudiados, por lo que dicho proceso no limita la respuesta ante la radiación por parte de los foto-electrodos.

Para estudiar el efecto que la radiación induce sobre la respuesta foto-electroquímica de algunos de los foto-electrodos sintetizados en las cronoamperometrías en oscuridad y bajo irradiación, se registraron las curvas corriente-tiempo intercalando cada diez minutos y durante una hora, intervalos de oscuridad e irradiación.

3.2.3 Eficiencia de los foto-electrodos

Cuando se cortocircuita una PEC mientras es irradiada, conectando externamente el foto-electrodo con el contra-electrodo, circula cierta corriente por la celda. Dicha corriente depende, entre otras variables, de la fuente de radiación y de la eficiencia del foto-electrodo empleado [12].

Para determinar la eficiencia de un foto-electrodo suele emplearse la siguiente relación [13,14,30,31,37,41,51,56]:

$$\eta = j_p (V_{ws} - V_B) / E_s = \text{Potencia entregada por el foto-electrodo al irradiarlo} / E_s \quad (3.1)$$

donde j_p es la densidad de foto-corriente obtenida, V_{ws} es el potencial (1.23 V) correspondiente a la energía libre de Gibbs necesaria para descomponer el agua, V_B es el potencial aplicado al foto-electrodo y E_s es la potencia de la radiación que incide sobre el foto-electrodo.

La ecuación 3.1 merece cierta explicación. La eficiencia resulta del compromiso de dos términos, la densidad de corriente y la diferencia de potencial entre la energía libre de descomposición del agua y el potencial aplicado, divididos por una constante. El primer término no presenta mayores inconvenientes, si no circula corriente j_p es cero y el rendimiento es cero. De manera contraria, un aumento en la corriente conllevaría a un incremento en la eficiencia de un determinado foto-electrodo. El significado del segundo término se encuentra relacionado con el potencial puesto en juego para hidrolizar la molécula de agua. Si no es necesario aplicar un potencial externo para descomponer al agua, es decir, si con la radiación que incide es suficiente, entonces V_B vale cero y el rendimiento es máximo desde el punto de vista del potencial. Si se debe aumentar el potencial del foto-electrodo externamente para promover la hidrólisis (V_B aumenta) la diferencia se hace menor y la eficiencia disminuye, dado que la radiación por si sola no puede promover la reacción de hidrólisis del agua. En el caso extremo donde sea necesario entregar la totalidad del potencial desde el exterior, esto es colocar al foto-electrodo a un potencial de 1.23 V, la diferencia $V_{ws} - V_B$ se volvería cero y por ende la eficiencia se tornaría nula. En ese caso extremo la radiación no jugaría ningún papel en la descomposición del agua.

De todas maneras la explicación anterior y la aplicabilidad de la ecuación es a modo ilustrativo, debido a que la elección del potencial cero ($V_B=0$) es arbitrario. Además,

debido a distintas clases de fenómenos que se establecen en un sistema electroquímico, la diferencia de potencial necesaria para hidrolizar al agua suele ser mayor que 1.23 V.

En el presente trabajo de tesis se estudió para cada uno de los foto-electrodos sintetizados, la respuesta de la potencia entregada por la celda en función de V_B , de donde puede realizarse una comparación general entre las distintas respuestas obtenidas para cada foto-electrodo. Para ello fueron confeccionados una serie de gráficos empleando los datos de las curvas corriente-potencial bajo irradiación para cada foto-electrodo. Dichos datos fueron ajustados de manera de suavizar el ruido que presentan.

3.2.4 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Diagramas de Nyquist y Bode

En términos generales, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) consiste en una técnica donde se aplica un potencial alterno a un electrodo en estudio a fin de obtener información respecto de una interfase particular [57,69].

Si se aplica cierto potencial V_0 a un determinado electrodo se espera observar una corriente constante. Si el potencial aplicado varía en el tiempo, perturbando al electrodo en estudio con un potencial alterno, puede representarse la variación del potencial aplicado al electrodo respecto al tiempo (t) según la siguiente expresión

$$V(t) = V_0 \text{ sen } (\omega t) \quad (3.2)$$

En esta relación la frecuencia (ω) se expresa en radianes por segundo, de donde $\omega=2\pi f$ siendo f la frecuencia en Hertz.

Ahora, por la aplicación de dicho voltaje superpuesto a un potencial dado, ya no se observará una corriente constante. La corriente también variará con cierta frecuencia. La relación de la dependencia de la corriente respecto al tiempo es análoga a la ecuación 3.2 para el potencial, pero desfasada cierto ángulo θ (theta).

$$I(t) = I_0 \text{ sen } (\omega t - \theta) \quad (3.3)$$

La impedancia (Z) queda definida según la siguiente relación:

$$Z(t) = V(t) / I(t) = V_0 \sin(\omega t) / I_0 \sin(\omega t - \theta) = (V_0/I_0) \sin(\omega t) / \sin(\omega t - \theta) \quad (3.4)$$

La cual puede ser representada como un número complejo,

$$Z = \text{Re}Z + i \text{Im}Z \quad (3.5)$$

donde $\text{Re}Z$ y $\text{Im}Z$ son la parte real e imaginaria de Z , respectivamente. En un plano complejo la impedancia puede representarse en un diagrama de Argand.

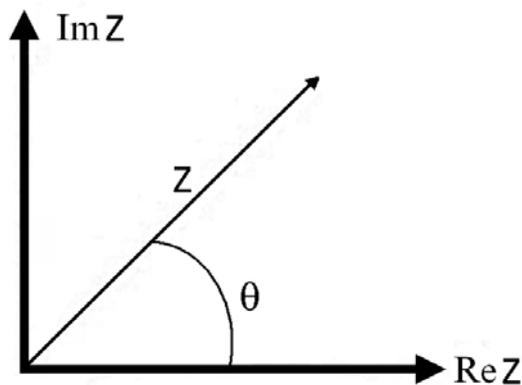


Figura 3.1: Diagrama de Argand.

El ángulo theta se encuentra relacionado con el componente imaginario y real de la impedancia según la siguiente expresión:

$$\theta = \arctan(\text{Im}Z/\text{Re}Z) \quad (3.6)$$

Una representación de theta en función del logaritmo en base diez de la frecuencia se conoce como diagrama de Bode.

Una celda electroquímica puede ser esquematizada empleando conceptos de electrónica como se indica en la figura 3.2. En dicho esquema, R_Ω corresponde a la resistencia óhmica de la celda, R_{tc} representa la resistencia a la transferencia de carga y C la capacidad del material. A C contribuyen tanto la capacidad de la doble capa como la capacidad del óxido.

Resulta importante aclarar que según la complejidad y comportamiento de un determinado sistema en estudio, la modelización puede resultar más compleja que la observada en la figura 3.2. De todas maneras, para los fines del presente trabajo será suficiente el modelo planteado.

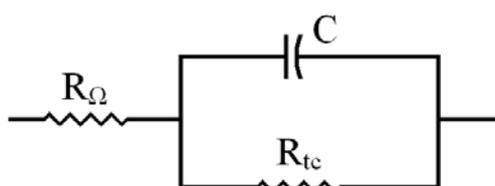


Figura 3.2: Circuito equivalente básico de una celda electroquímica.

La resistencia óhmica corresponde a la resistencia entre el electrodo de trabajo (el foto-electrodo en nuestro caso) y el electrodo de referencia. Entre ambos se encuentra la solución, y dado que se empleó en todos los experimentos una solución concentrada de hidróxido de potasio (6M), no son de esperar valores elevados de R_{Ω} . La resistencia a la transferencia de carga se encuentra relacionada con la capacidad del material a transferir cargas hacia la solución para que ocurra una reacción electroquímica (como la oxidación de agua a partir de huecos). Un valor elevado de R_{tc} implicaría una dificultad del material en estudio para llevar a cabo una determinada reacción electroquímica a un ritmo apreciable. Por el contrario, un material activo desde un punto de vista electroquímico contendría un valor de R_{tc} relativamente bajo.

Como ha sido comentado, la capacidad C obtenida experimentalmente puede separarse en dos contribuciones, la capacidad de la doble capa (C_{dl}) y la capacidad del óxido (C_{ox}).

$$1/C = 1/ C_{dl} + 1/ C_{ox} \quad (3.7)$$

La representación del valor absoluto de la impedancia imaginaria en función de la impedancia real se denomina diagrama de Nyquist. Para el modelo esquematizado en la figura 3.2, se obtiene un gráfico como el observado en la figura 3.3.

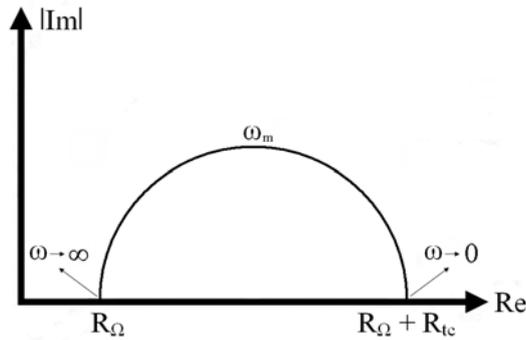


Figura 3.3: Diagrama de Nyquist. Representación esquemática de la parte imaginaria vs. la parte real de la impedancia para el modelo observado en la figura 3.2.

Para explicar el comportamiento de la figura 3.3 es necesario deducir analíticamente el comportamiento de la impedancia respecto a la frecuencia en el modelo planteado.

La impedancia debida a la resistencia a la transferencia de carga puede expresarse según la siguiente relación:

$$Z_{R_{tc}} = (R_{tc} + i 0) = R_{tc} \quad (3.8)$$

donde los términos del paréntesis representan la contribución real e imaginaria de la resistencia a la transferencia de carga con respecto a la impedancia, siendo la última nula.

Por otra parte, puede expresarse la dependencia de la impedancia con la capacidad, según:

$$Z_C = -i / \omega C \quad (3.9)$$

En el modelo de la figura 3.2 puede observarse que ambos parámetros se encuentran en paralelo, por lo que puede escribirse la siguiente relación:

$$1/Z = 1/Z_{R_{tc}} + 1/Z_C \quad (3.10)$$

Reemplazando $Z_{R_{tc}}$ y Z_C por los resultados de las relaciones 3.8 y 3.9 se obtiene

$$1/Z = 1/R_{tc} + 1/(-i/\omega C) = 1/R_{tc} + \omega C / -i = 1/R_{tc} + (\omega C / -i)(i/i) = 1/R_{tc} + i\omega C \quad (3.11)$$

Esta expresión puede reorganizarse de la siguiente manera

$$1/Z=(1 + i R_{tc}\omega C)/R_{tc} \quad (3.12)$$

tomando la inversa de la última expresión se encuentra que

$$Z=R_{tc} / (1 + i R_{tc}\omega C) \quad (3.13)$$

Sabiendo que $1/(a+ib) = 1/(a+ib) [(a-ib)/(a-ib)] = (a-ib) / a^2 + b^2$, la expresión 3.13 puede reescribirse como

$$Z=(R_{tc}- i (R_{tc}^2\omega C))/(1+(R_{tc}\omega C)^2) = R_{tc}/(1 + (R_{tc}\omega C)^2) - i(R_{tc}^2\omega C)/(1 + (R_{tc}\omega C)^2) \quad (3.14)$$

En la figura 3.2 la contribución de la resistencia óhmica se encuentra en serie. Introduciendo dicho concepto a la expresión de la impedancia hallada se llega a la expresión deseada

$$Z= R_{\Omega} + R_{tc}/(1 + (R_{tc}\omega C)^2) - i (R_{tc}^2\omega C)/(1 + (R_{tc}\omega C)^2) \quad (3.15)$$

Los dos primeros términos de la relación 3.15 representan la contribución real a la impedancia, siendo el tercero la expresión imaginaria.

La relación 3.15 describe el comportamiento observado en la figura 3.3. Cuando la frecuencia (ω) toma valores extremadamente grandes, el segundo y el tercer término tienden a cero, por lo que la impedancia equivale a la resistencia óhmica. Análogamente, cuando la frecuencia tiende a cero, el tercer término se anula y el segundo tiende al valor de la resistencia a la transferencia de carga, por lo que la impedancia tiende a la suma de R_{Ω} y R_{tc} .

La curva como la observada en la figura 3.3 puede obtenerse para un determinado electrodo, tomando en primer lugar un potencial de trabajo. Sobre este, se aplica un pequeño voltaje alterno, el cual se hace variar con determinada frecuencia. Luego se registran valores de impedancia real e imaginaria para cada valor de frecuencia empleado, barriendo desde altas a bajas frecuencias. De esta manera puede formarse el semicírculo que se observa en la figura. Ya se ha comentado que este modelo resulta bastante sencillo.

Generalmente, el semicírculo experimental crece hasta cierto valor de frecuencia, a partir del cual comienza a deformarse, donde aparecen en el electrodo en estudio fenómenos de carácter difusivo, por lo que el comportamiento en este caso pasa a ser lineal [99]. De todas maneras, para los fines del presente trabajo de tesis es suficiente el estudio de los semicírculos.

De la extrapolación de los semicírculos obtenidos experimentalmente hasta el eje de las variables independientes, puede obtenerse el valor numérico de la suma entre la resistencia óhmica y la de transferencia de carga ($R_{\Omega} + R_{tc}$). La capacidad experimental puede obtenerse de la información obtenida de la impedancia imaginaria según la siguiente expresión,

$$\omega_{m,Zimag} = 1/(R_{tc} \times C) \quad (3.16)$$

donde ω_m es la frecuencia del máximo de la figura 3.3. La relación 3.16 es fácilmente deducible tomando la componente imaginaria de la impedancia de la ecuación 3.15, derivándola e igualándola a cero.

Los diagramas de Nyquist obtenidos en el presente trabajo de tesis se registraron al potencial de reposo de cada foto-electrodo. El espectro barrido en todos los experimentos fue desde 100.000 Hz hasta 1 mHz, con un equipo Zahner IM6, empleando un voltaje alterno superpuesto de 5mV. Para obtener el valor numérico de los parámetros deseados, tales como la capacidad y las resistencia óhmica y la de transferencia de carga, se empleó un programa de ajuste comercial, donde se utilizó como modelo de ajuste el sistema esquematizado en la figura 3.2.

3.2.5 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica. Diagramas de Mott-Schottky

Los diagramas de Mott-Schottky permiten determinar parámetros esenciales en el estudio de un determinado foto-electrodo. Estos parámetros, descritos en el capítulo II, corresponden al número de portadores de carga (N_d) y al “*flat band potential*” (V_{fb}).

Para confeccionar un diagrama de Mott-Schottky, en primer lugar se debe barrer un espectro de impedancia sobre el foto-electrodo en estudio. Para ello se coloca el foto-electrodo en una celda electroquímica y se registran valores de la impedancia imaginaria (Im) a un determinado potencial de trabajo, sobre el cual se superpone un pequeño

potencial alterno que oscila con determinada frecuencia (f). De esta manera se obtienen valores de I_m para distintas frecuencias a un determinado potencial. El mismo procedimiento se repite a distintos potenciales de trabajo. Luego, la capacidad (C) del electrodo en estudio se encuentra relacionada con dichos parámetros según la siguiente expresión:

$$C = 1 / (2 \pi f |I_m| A) \quad (3.17)$$

donde A representa el área superficial del foto-electrodo. De esta manera se obtiene una capacidad para cada dupla de valores de I_m y f por cada uno de los potenciales al cual fue perturbado el foto-electrodo. Si el material en estudio se comportase de manera “ideal”, la capacidad no debería mostrar variación con la frecuencia, ya que representa un parámetro característico de una determinada interfase.

Por último, se determina la inversa elevada al cuadrado de la capacidad para cada potencial y se confecciona un gráfico entre las mencionadas variables. La relación entre ambas viene determinada por la siguiente expresión [24,43,57,80,90,95,98]:

$$C_{sc}^{-2} = (2 / \epsilon \epsilon_0 e N_d) (V - V_{fb} - KT/e) \quad (3.18)$$

donde e es la carga del electrón, ϵ es la constante dieléctrica del material, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y V el potencial aplicado sobre el foto-electrodo. El término KT/e suele despreciarse dado que a temperatura ambiente su valor es de 0.026 V.

El gráfico de C_{sc}^{-2} en función del potencial aplicado conlleva a una recta cuya pendiente permite determinar el número de portadores de carga y la intersección con el eje de las variables independientes corresponde al valor del “*flat band potential*”. Existirá una recta para cada frecuencia experimental ensayada. De tratarse de un material semiconductor de tipo-n, las pendientes de las rectas serán positivas. En el caso de materiales semiconductores tipo-p, las mismas serán negativas [21].

Los experimentos se llevaron a cabo con el equipamiento descrito en la sección anterior. Se registró la impedancia imaginaria a distintos potenciales en un rango de frecuencias de 100000 a 1000 Hz. El rango de potencial aplicado fue desde los -0.5 V hasta 0.5 V respecto a Hg/HgO, con incrementos de 0.05 V.

Se graficaron dos rectas para cada foto-electrodo estudiado por Mott-Schottky. Las frecuencias empleadas fueron seleccionadas de manera tal que la capacidad no varíe apreciablemente con la frecuencia.

3.3 Técnicas empleadas en la caracterización de los foto-electrodos

3.3.1 Termogravimetría y análisis térmico diferencial

La termogravimetría (TG) consiste en el registro del peso de una determinada muestra a medida que se eleva la temperatura de la misma. La manera más común de presentar los resultados de una termogravimetría consiste en un gráfico de la variación porcentual del peso de la muestra en función de la temperatura. Si la muestra perdiera masa, sea por descomposición, desorción de material, etc; la curva mostraría decrecimientos a las temperaturas a las que se den lugar dichos procesos. Por otro lado, si la muestra aumenta en peso al reaccionar con otros componentes, la curva mostraría un crecimiento para las temperaturas en las cuales se lleven a cabo dichas reacciones. Lo que generalmente causa un aumento de la masa de una determinada muestra es la oxidación de la misma promovida por la presencia de oxígeno.

En el análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés) se somete a la muestra y a un material de referencia a la misma variación de temperatura. Este material de referencia es inerte en las condiciones de trabajo empleadas para los análisis, de modo que no sufre cambio alguno desde un punto de vista químico y físico. En esta técnica se registra la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, datos que suelen presentarse gráficamente. Dado que la referencia es inerte, cualquier variación que mostrase la curva se debe a fenómenos térmicos producidos sobre la muestra. De esta manera, si la curva muestra un decrecimiento, ello se debería a un proceso endotérmico que se lleva a cabo sobre la misma. Análogamente, un crecimiento de la curva implicaría la existencia de un proceso exotérmico.

Ambas técnicas se llevan a cabo al mismo tiempo en el mismo equipamiento. En el presente trabajo de tesis se utilizó un equipo NETZSCH modelo 409/c. El análisis se llevó a cabo a una velocidad de 20°C/minuto, desde temperatura ambiente hasta 1000°C. Se analizaron aproximadamente 190 mg de titanio, en crisol de alúmina y en atmósfera de aire circulante, empleando alúmina como material de referencia.

3.3.2 Microscopia electrónica de barrido

Un microscopio electrónico de barrido, también conocido como microscopio SEM por sus siglas en inglés, funciona de manera análoga a un microscopio ordinario, pero empleando un haz de electrones en vez de un haz de luz para formar las imágenes de una determinada muestra en estudio. Una de las ventajas de los equipos SEM es que permiten obtener imágenes de alta resolución, lo que se debe a la alta magnificación de la superficie que se puede lograr con los mismos. Esta característica se debe a que los electrones tienen asociada una longitud de onda considerablemente menor al de los fotones correspondientes a la luz ultravioleta y visible, lo que permite magnificar objetos con mayor detalle de resolución que los microscopios ordinarios. Otra ventaja de los equipos SEM consiste en que presentan una elevada profundidad de campo, lo que implica que puede enfocarse grandes áreas de la muestra para luego registrar su imagen.

Básicamente, un equipo SEM consta de un cañón, lentes magnéticos, un sistema de registro y un sistema de vacío. El cañón acelera electrones empleando cierta diferencia de potencial. Luego, los electrones son enfocados como un pequeño haz a partir de los lentes magnéticos hacia un pequeño punto de la muestra para obtener la mejor resolución posible. De esta manera se barre cada “punto” de la superficie. Al chocar el haz de electrones sobre distintos puntos de la muestra, se producen distintos fenómenos como consecuencia de la interacción de los mismos con los átomos de la superficie que componen el objeto de estudio. De esta manera, algunos electrones del haz pueden dispersarse o pueden desprenderse electrones de la muestra, estos últimos denominados electrones secundarios. La mayoría de los equipos, a partir de dispositivos electrónicos, detectan tanto los electrones secundarios como los dispersados del haz, lo que permite confeccionar una imagen tridimensional de la superficie. Por este motivo, para poder obtener imágenes de buena calidad con la mayoría del equipamiento SEM, las muestras deben ser buenas conductoras. Para lograr conductividad, antes de introducirse en el equipo SEM, el material a ser estudiado se metaliza adicionando a su superficie una delgada película de un determinado material conductor, generalmente oro.

El sistema de vacío es necesario para impedir que moléculas gaseosas desvíen los electrones y se produzcan interferencias.

Las imágenes SEM registradas para el presente trabajo de tesis fueron obtenidas en primer lugar empleando un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelos “SEM 505”. Para la obtención de las imágenes se empleó un digitalizador de imagen Soft

Imaging Sistem ADDA II (SIS). Todas las muestras fueron metalizadas con oro empleando un metalizador Balzers. El espesor de las películas de oro resultantes oscila entre 150 y 200 ångström.

Para distinguir de manera apreciable las nanopartículas de óxido de titanio sintetizadas electroquímicamente sobre el titanio se empleó un equipo SEM de mayor resolución (Nova Nano SEM 230, FEI Company).

3.3.3 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X consiste, en primer lugar, en irradiar la muestra en estudio con radiación X. Esta radiación es producida cuando un material metálico es alcanzado por electrones de alta energía. Estos electrones contienen suficiente energía para remover electrones internos de los átomos metálicos. Cuando esto sucede, se genera una vacancia de electrones en el átomo que ha sido alcanzado por la radiación, por lo que un electrón de un nivel energético superior desciende a ocupar el orbital del electrón eyectado. La diferencia de energía se libera en forma de radiación X. En esta técnica se emplea radiación X dado que la misma tiene asociada una longitud de onda que es del orden de las distancias atómicas.

El esquema de la figura 3.4 permite comprender el fenómeno con mayor detalle. En dicha figura se observa un haz de rayos X paralelos que inciden sobre una red de difracción, representada por planos reflectantes paralelos entre si y separados por una distancia d . El ángulo entre los rayos de la radiación incidente y los planos reflectantes se denomina ángulo de reflexión (θ).

En el caso de una muestra en estudio, los planos perpendiculares se encuentran conformados por los átomos que constituyen el material estudiado. Cuando la muestra es alcanzada por la radiación, algunos de los rayos que incidan sobre la superficie serán reflejados por la misma, como ocurre en el caso 1 de la figura 3.4. Otros rayos penetraran el primer y segundo plano de átomos, como ocurre en el segundo y tercer caso respectivamente en la misma figura.

Lo que da lugar al fenómeno de la difracción es el hecho de que los recorridos de los rayos X no son idénticos. El rayo denominado con el número 3 recorrerá una trayectoria mayor al representado con el número 2, dada por la suma de las distancia AB y BC, puede demostrarse que dicho recorrido extra es igual a $2d \text{ sen}\theta$.

Experimentalmente, el parámetro que varía es el ángulo de reflexión. Existen ciertos θ donde la distancia $AB+BC$ es un múltiplo de longitudes de onda. Para estos casos se cumple la relación de Bragg: $n\lambda = 2d \sin\theta$. Cuando esto sucede, la interferencia entre los rayos reflejados es constructiva y ello produce un haz intenso que se lee como señal.

Para los θ en los que la distancia $AB+BC$ no es múltiplo entero de longitudes de onda se producen interferencias destructivas entre los rayos reflejados, lo que debilita la intensidad con la que la radiación llega al detector, con lo que se lee una señal débil o nula.

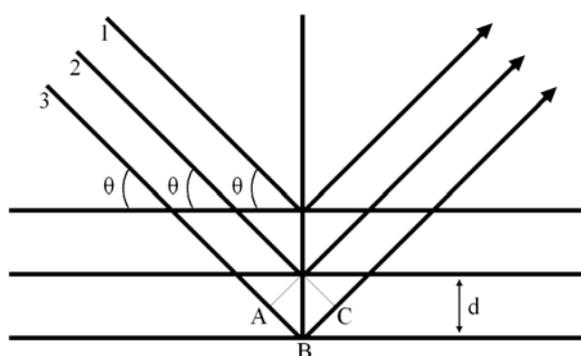


Figura 3.4: Representación esquemática del fenómeno de difracción de radiación X incidente sobre una red de difracción.

Una determinada clase de material contiene distancias características entre sus átomos constituyentes (d) y por lo tanto contiene un θ asociado. De esta manera, pueden compararse los resultados obtenidos, en forma de diagrama intensidad-ángulo de reflexión, con una base de datos para identificar especies químicas en la muestra.

Los análisis de rayos X del presente trabajo de tesis fueron llevados a cabo en el Laboratorio Nacional de Difracción (LANADI), cito en la ciudad de La Plata. Para ello se empleó un equipo X'Pert donde se utilizó, para todos los ensayos, una tensión de aceleración de 40 KV y una corriente de 40 mA. El ángulo de reflexión experimental (2θ) se barrió de 10 a 80° a una velocidad de 0.02°/0.6 segundos.

Capítulo IV: Resultados y discusión de estudios electroquímicos

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en los estudios electroquímicos y foto-electroquímicos realizados sobre los distintos foto-electrodos.

4.1 Curvas corriente-potencial

4.1.1 “Referencia”

Se comenzará exponiendo las curvas corriente-potencial del foto-electrodo al que no se le realizó tratamiento térmico, al que se ha denominado “referencia”. La figura 4.1 muestra la respuesta obtenida al ciclar siete veces en oscuridad a dicho foto-electrodo. En todas las curvas se observan solo corrientes positivas, por convención, corrientes anódicas.

Antes de comenzar con el ciclado, el foto-electrodo consistía en una lámina de titanio pulida a espejo, con una pequeña película de óxido nativo formado espontáneamente sobre el elemento. Al comenzar el primer ciclo desde -0.6 V se observa una corriente del orden de $150\ \mu\text{A}$ que disminuye paulatinamente. El segundo ciclo, delimitado con línea roja en la misma figura, ya no comienza a los -0.6V con corrientes del orden de los $150\ \mu\text{A}$ como en el caso anterior, sino que prácticamente comienza de cero.

La notable diferencia entre las primeras dos curvas se debe a que el foto-electrodo se ha oxidado en el primer ciclo. Cuando comienza el segundo ciclo ya no se parte de un material pulido a espejo, ahora se dispone de un foto-electrodo que consiste en una placa de titanio que se había pulido y se le depositó sobre su superficie una película de óxido electroquímicamente. Por lo tanto, si bien inmediatamente después de terminado el primer ciclo comienza el segundo, este corresponde al material inicial modificado como consecuencia de la perturbación aplicada sobre el mismo durante el primer ciclo. Dado que la corriente disminuyó en el segundo ciclo en un gran rango de potencial (desde -0.6 a 0.2 V) la perturbación del primer ciclo produjo un material un tanto más pasivo que el de partida.

El gráfico de la derecha de la figura 4.1, donde pueden apreciarse del segundo al séptimo ciclo, muestra que el proceso de oxidación continúa por varios ciclos, lo que implica que el foto-electrodo continúa oxidándose a medida que es ciclado en el rango de potencial elegido. De esta manera el foto-electrodo se convierte en un material cada vez más pasivo y como consecuencia directa se observa que las corrientes disminuyen a medida que se incrementan los ciclos.

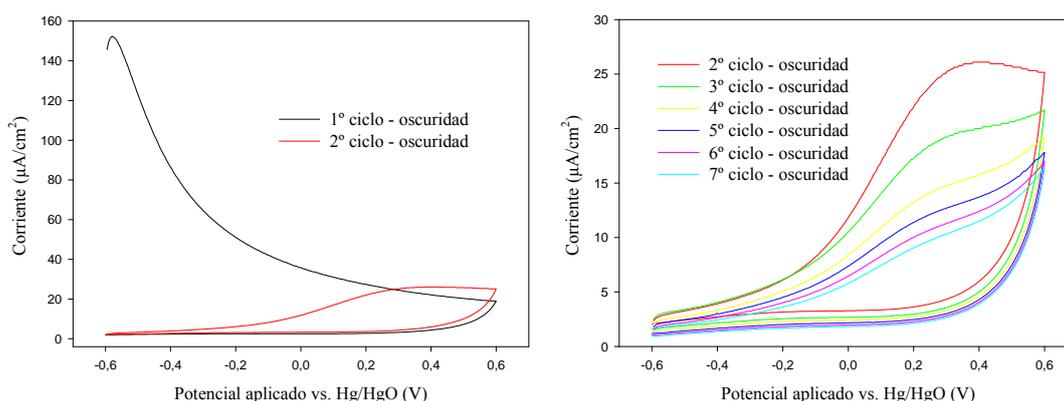


Figura 4.1: Curvas corriente-potencial en oscuridad de la “referencia”. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al séptimo ciclo.

La consecuencia inmediata del análisis de la figura 4.1 es que el foto-electrodo más simple que se puede sintetizar a partir de titanio, es decir, una lámina de titanio pulida con una película de óxido nativo sobre su superficie, no es estable desde el punto de vista electroquímico en las condiciones de trabajo empleadas.

Como consecuencia del óxido generado electroquímicamente, al ser retirado de la celda el foto-electrodo ya no muestra el brillo y la coloración gris de metal pulido a espejo, sino una superficie negra y amorfa.

De esta manera, un foto-electrodo de titanio a base de su óxido nativo no es útil para ser empleado en una PEC, ya que no se trata de un material estable.

4.1.2 Foto-electrodo sintetizado a 300°C

La figura 4.2 enseña curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida hasta 300°C y enfriada inmediatamente.

En este caso, se vuelve a encontrar una situación similar a la del caso anterior. Nuevamente se encuentra predominancia de corrientes anódicas, y una disminución de la corriente registrada a medida que se cicla el foto-electrodo. La conclusión inmediata de este caso vuelve a ser que el foto-electrodo no es estable en las condiciones en las que se realizó el experimento. Al ser retirado el foto-electrodo de la celda luego de su estudio, también se evidencia la formación de óxido negro a simple vista.

De esta manera, puede concluirse que un foto-electrodo preparado por oxidación térmica de una lámina de titanio a 300°C no es estable para ser utilizada en una PEC.

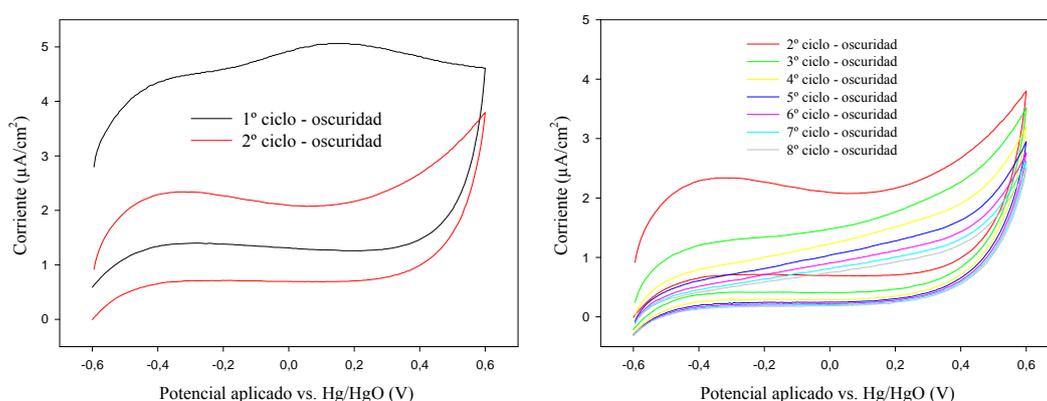


Figura 4.2: Curvas corriente-potencial en oscuridad del foto-electrodo sintetizado a 300°C. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al octavo ciclo.

Cabe resaltar que se observa cierta diferencia entre la magnitud de las corrientes registradas en la figura 4.1 y 4.2. En el primer caso las corrientes son más altas que en el segundo, por lo que el foto-electrodo sintetizado a 300°C muestra un mayor carácter de semiconductor, ya que en oscuridad y en las condiciones térmicas del experimento, como se comentó en la sección 2.1.2 del capítulo II, idealmente un semiconductor como el TiO_2 no debería dar lugar a corriente alguna ya que se trataría de un aislante.

4.1.3 Foto-electrodo sintetizado a 450°C

En la figura 4.3 pueden observarse las curvas corriente-potencial obtenidas para el foto-electrodo preparado llevando una lámina de titanio pulida a 450°C y enfriada inmediatamente. El gráfico de la izquierda muestra los dos primeros ciclos, ambos registrados en oscuridad. Aquí se encuentra que, a comparación de los casos anteriores, no

hay diferencia significativa entre estos dos primeros ciclos. Ello es indicio de estabilidad, es decir que al arrancar el segundo ciclo el foto-electrodo continúa comportándose como lo hacía al comienzo, lo que sugiere que la aplicación del rango de potencial no le ha conferido cambios importantes en su composición, morfología, etc.

Puede apreciarse, para estos dos primeros ciclos registrados en oscuridad, que la corriente observada en las curvas corriente-potencial continúa descendiendo a medida que se incrementa la temperatura de oxidación de las láminas de titanio, siendo ésta aproximadamente un orden de magnitud menor que la corriente observada en el caso anterior. De ello puede concluirse que el carácter semiconductor del foto-electrodo sintetizado a 450°C es mayor que los estudiados con anterioridad.

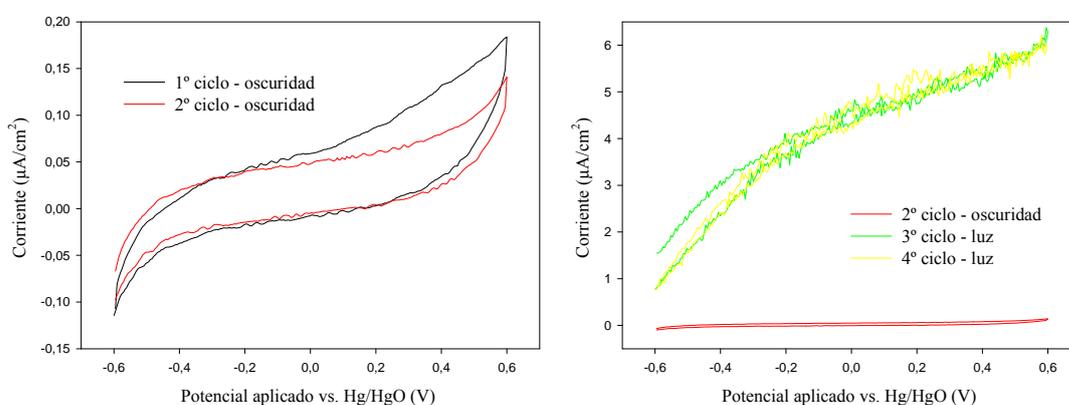


Figura 4.3: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C. Izquierda: primeros dos ciclos. Derecha: del segundo al cuarto ciclo.

Por otra parte, en el gráfico de la derecha de la figura 4.3 se observan el tercer y cuarto ciclo, ambos registrados bajo irradiación, y el segundo ciclo a modo de facilitar la comparación de la respuesta del material en presencia y ausencia de radiación. Una conclusión inmediata es que la radiación estimula la circulación de corriente anódica por el foto-electrodo en el rango de potencial aplicado. Desde luego, la diferencia entre la corriente de las curvas en oscuridad e irradiación puede atribuirse a la radiación. Como se observó para las curvas registradas en oscuridad, las curvas registradas bajo irradiación tampoco muestran diferencias apreciables entre sí, lo cual indica que la respuesta ante la radiación de este material es reproducible. Esta reproducibilidad no solo se observa cuando se continúa ciclando el foto-electrodo bajo irradiación en el mismo experimento, sino también cuando el mismo foto-electrodo se vuelve a estudiar varios días después.

4.1.4 Foto-electrodo sintetizado a 600°C

La figura 4.4 contiene los resultados obtenidos para el foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida a 600°C y enfriando inmediatamente. En este caso se vuelve a observar el mismo comportamiento que en el caso anterior. Es decir, se observa que el foto-electrodo es estable, dado que sus respuestas tanto en oscuridad como bajo irradiación no solo son reproducibles en el tiempo, sino que además prácticamente se superponen en todo en rango de potencial estudiado.

También puede observarse que la corriente en oscuridad del foto-electrodo disminuyó un orden de magnitud respecto al caso anterior, y cuando el mismo es irradiado en idénticas condiciones, éste muestra más corriente. De ello se concluye que el foto-electrodo sintetizado a 600°C conlleva aparejado un carácter semiconductor aún mayor que el caso anterior, dado que en oscuridad muestra menor corriente y bajo irradiación aumenta la misma variable respecto al foto-electrodo sintetizado a 450°C en todo el rango de potencial estudiado.

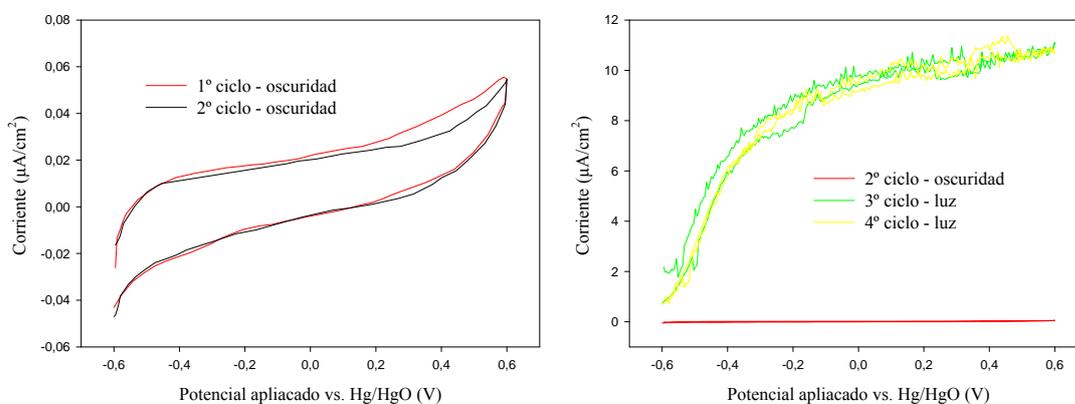


Figura 4.4: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

Al igual que el caso anterior, éste foto-electrodo muestra una elevada estabilidad, dado que al estudiarlo por tiempos prolongados, e incluso varios días después, continúa mostrando el mismo comportamiento que los registrados en los primeros experimentos, tanto en oscuridad como bajo irradiación.

4.1.5 Foto-electrodo sintetizado a 700°C

De la figura 4.5, donde se exponen las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio hasta 700°C y enfriando inmediatamente, es posible concluir que además de continuar tratándose de un material considerablemente estable, dado que los ciclos en oscuridad y bajo irradiación se superponen, se continúa observando la tendencia en el aumento de la corriente registrada bajo irradiación a medida que aumenta la temperatura de oxidación térmica durante la síntesis de los foto-electrodos, aunque ahora la corriente registrada en oscuridad ha aumentado.

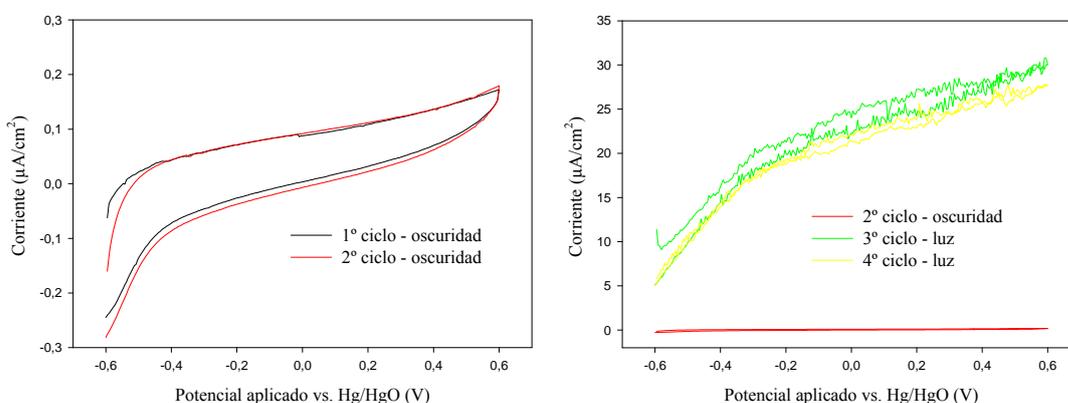


Figura 4.5: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 700°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

En este caso también se observa la misma respuesta en las curvas corriente-potencial cuando las mismas son registradas por tiempos prolongados y varios días después.

4.1.6 Foto-electrodo sintetizado a 750°C

La figura 4.6 contiene los resultados de ensayos electroquímicos para el foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio hasta 750°C y enfriando inmediatamente. En este caso se vuelve a observar una elevada estabilidad debido a la reproducibilidad y superposición de las respuestas corriente-potencial del foto-electrodo en oscuridad y bajo irradiación. Así también se observa que la corriente en oscuridad ha

vuelto a descender y la misma variable bajo irradiación muestra hasta ahora la mejor respuesta.

Al igual que los tres últimos casos, con éste foto-electrodo también se observa la misma respuesta en las curvas corriente-potencial cuando son registradas por tiempos prolongados y varios días después.

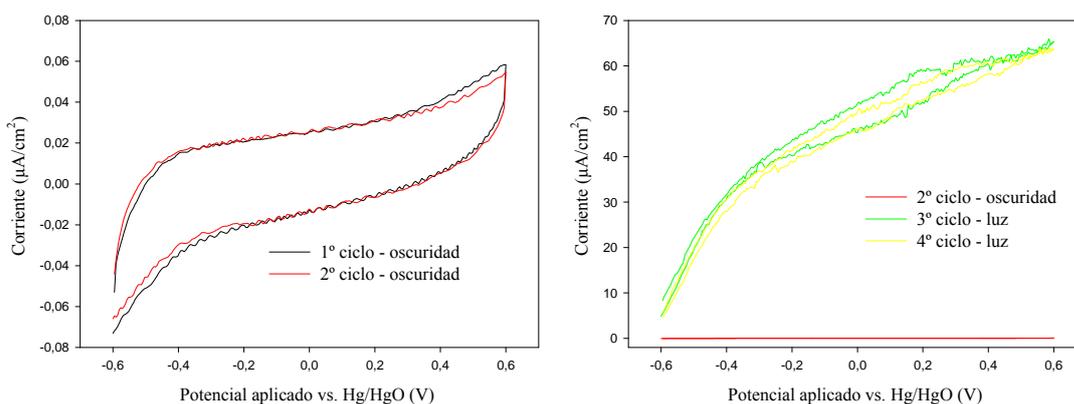


Figura 4.6: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

4.1.7 Foto-electrodo sintetizado a 800°C

La figura 4.7 contiene las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida a 800°C y enfriando inmediatamente. En este caso, si bien se continúa observando relativa estabilidad en el material, resulta que la respuesta ante la radiación ha dejado de incrementarse con el aumento de la temperatura de oxidación del foto-electrodo y la superposición de los dos primeros ciclos, ambos en oscuridad, ya no es tan buena como en los últimos tres foto-electrodos estudiados. También, se observa que la corriente en oscuridad ha vuelto a incrementarse.

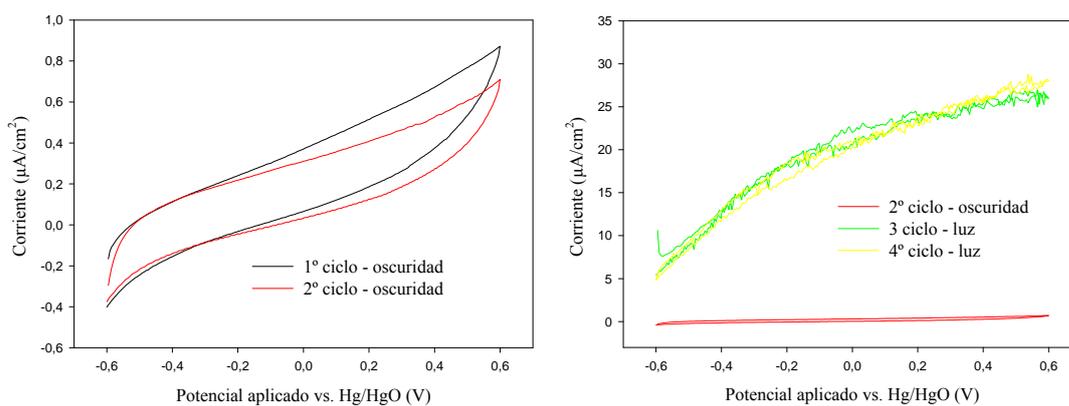


Figura 4.7: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 800°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

De todas maneras, y al igual que los cuatro últimos casos, este foto-electrodo también muestra una respuesta similar en las curvas corriente-potencial cuando las mismas son registradas por tiempos prolongados y varios días después.

4.1.8 Foto-electrodo sintetizado a 900°C

En la figura 4.8 se observan las primeras siete curvas corriente-potencial en oscuridad para el foto-electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida a 900°C y enfriando inmediatamente. En este caso se vuelve a encontrar importantes diferencias en los primeros ciclos, lo que indica que a esta temperatura se pierde la elevada estabilidad que se había encontrado en los últimos casos.

El segundo ciclo de la figura 4.8, delimitado por la línea roja, muestra un incremento en la corriente respecto al primer ciclo, representado por la línea negra. A partir de este segundo ciclo la corriente comienza a descender progresivamente.

Aparte de la variación de la corriente en el tiempo a un potencial determinado, que en el contexto del presente trabajo es asimilado como un indicio de inestabilidad del material, también se observa que la corriente puesta en juego en este caso ha vuelto a aumentar, siendo las mismas comparables con las del foto-electrodo sintetizado a 300°C y estudiado en la sección 4.1.2. Ello indica que a 900°C se ha perdido en gran parte el carácter semiconductor del material que se había obtenido para los foto-electrodos sintetizados desde 450 hasta 800°C.

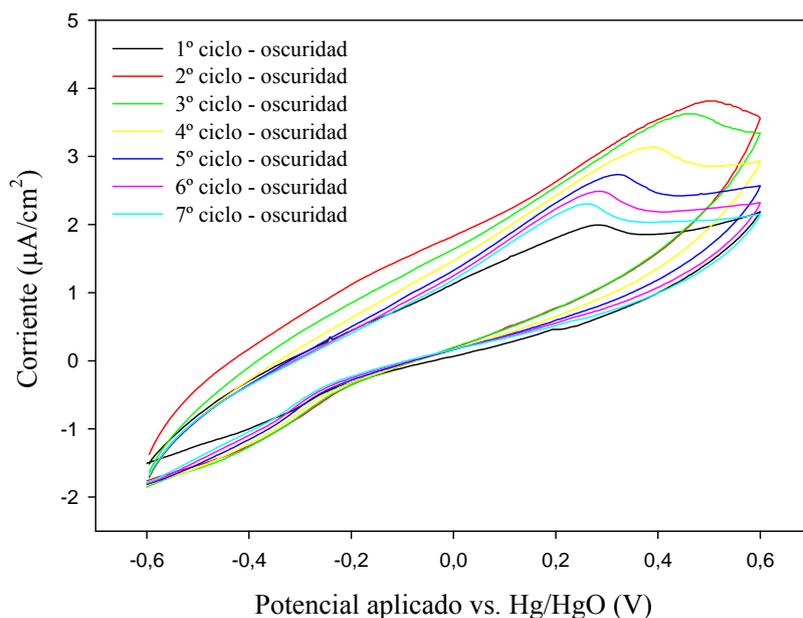


Figura 4.8: Primeras siete curvas corriente-potencial en oscuridad del foto-electrodo sintetizado a 900°C.

De la figura 4.9, que muestra las siguientes seis curvas corriente-potencial, las primeras tres bajo irradiación (izquierda) y las restantes bajo oscuridad (derecha), se deduce que al irradiar al foto-electrodo al comenzar el octavo ciclo, la corriente aumenta respecto al último ciclo en oscuridad, y la misma muestra un comportamiento reproducible durante tres ciclos registrados bajo irradiación. Luego, al cortar la irradiación la corriente vuelve a descender, pero no retoma los valores observados en el último ciclo antes de irradiar, lo que implica falta de reproducibilidad en las respuestas, lo que a su vez sugiere falta de estabilidad. Este hecho es más fácil visualizarlo en la figura 4.10, donde se observa el octavo ciclo (oscuridad), el décimo (irradiación) y el decimotercero (oscuridad).

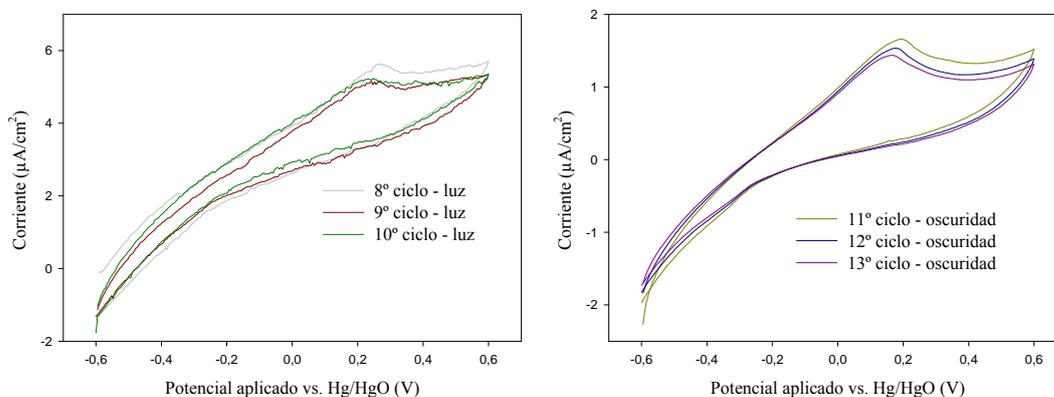


Figura 4.9: Siguiendo seis curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 900°C.

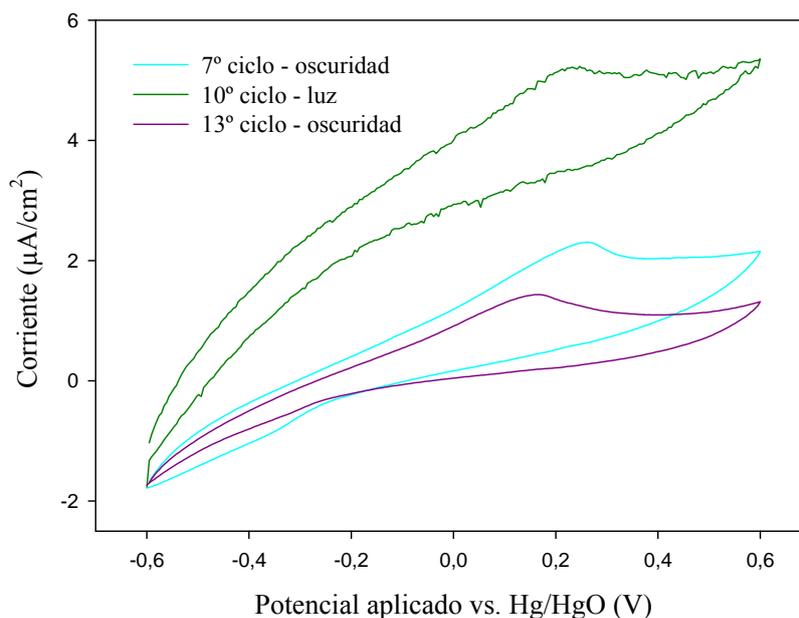


Figura 4.10: Comparación del octavo, décimo y décimo tercer ciclos obtenidos para el foto-electrodo sintetizado a 900°C.

Del material estudiado de las figuras 4.8 a 4.10 se puede concluir que si bien el foto-electrodo sintetizado a 900°C consiste en un material foto-activo como varios de los casos estudiados con anterioridad, al igual que la referencia y el electrodo sintetizado llevando una lámina de titanio pulida a 300°C y enfriándola inmediatamente, este foto-electrodo no resulta estable en las condiciones experimentales empleadas para los estudios foto-electroquímicos.

4.2 Comparación de curvas corriente-potencial

Esta sección se abocará a los foto-electrodos estudiados hasta el momento que han demostrado un buen comportamiento semiconductor y estabilidad durante los estudios electroquímicos y foto-electroquímicos.

En la figura 4.11 se encuentran graficadas las respuestas ante la presencia de radiación de los foto-electrodos estudiados más estables. Visualizar dichas respuestas en una misma gráfica permite comparar los resultados con mayor facilidad. La respuesta más pobre desde el punto de vista foto-electroquímico, se presenta en el foto-electrodo preparado a 450°C. El siguiente en comportamiento corresponde al foto-electrodo

sintetizado a 600°C. El foto-electrodo preparado a 700°C muestra un comportamiento aún mejor que los anteriores, pero el foto-electrodo sintetizado a 750°C es por lejos, el que bajo irradiación produce mayor corriente en todo el rango de potencial aplicado. Apenas 50°C más de oxidación térmica, bastan para disminuir en más de la mitad la corriente registrada en un amplio rango del potencial estudiado.

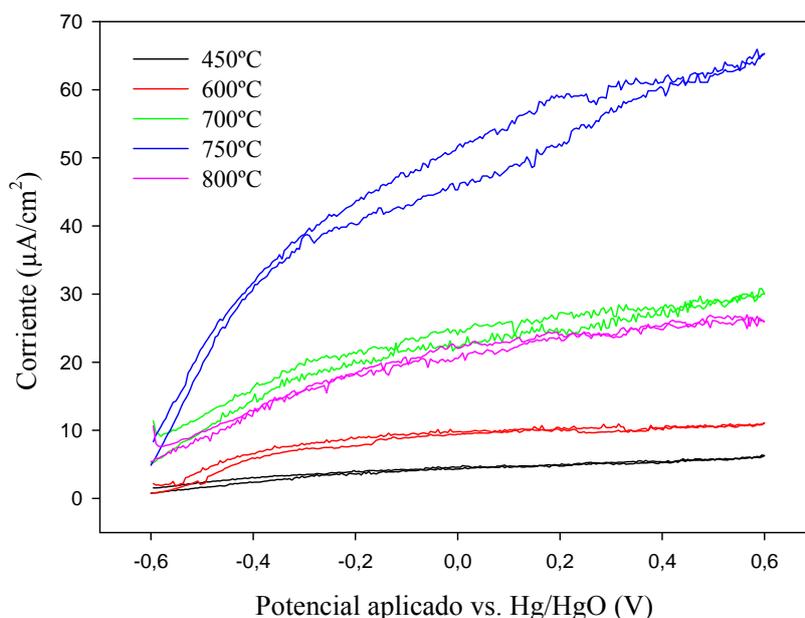


Figura 4.11: Comparación de las respuestas foto-electroquímicas obtenidas para los foto-electrodos estables y de mayor carácter semiconductor.

4.3 Curvas corriente-tiempo

En la figura 4.12 se observan las respuestas cronoamperométricas para distintos foto-electrodos estudiados en las últimas secciones. Estos resultados fueron obtenidos aplicándole a los foto-electrodos en estudio un potencial de 0.6 voltios durante una hora e intercalando condiciones de oscuridad e irradiación por períodos de 10 minutos. Como se observa en los resultados tratados hasta el momento, todos los foto-electrodos presentan una importante diferencia en las corrientes registradas en oscuridad y bajo irradiación. Dada la escala del gráfico, las corrientes en oscuridad son prácticamente despreciables, y las corrientes bajo irradiación depende marcadamente de la temperatura empleada en la síntesis por oxidación térmica de los foto-electrodos. Concordando con los resultados

estudiados en la sección anterior, se observa la tendencia en el incremento en la corriente en función de la temperatura de síntesis, hasta alcanzar los 750°C, a partir de la cual desciende abruptamente.

En todos los ensayos se comenzó en condiciones de oscuridad, y se observa en cada uno de los foto-electrodos corrientes del orden de unos pocos nanoamperes, como cabía esperar por las observaciones realizadas en las curvas corriente-potencial ensayados en oscuridad para los respectivos foto-electrodos. Cada 10 minutos se procedió a irradiar los foto-electrodos también durante 10 minutos. Se observa que en cada período oscuridad/luz que la respuesta de cada uno de ellos es reproducible. También, el aumento de la corriente por efecto de la radiación es instantáneo en todos los casos, dado que inmediatamente encendida la lámpara las corrientes muestran el crecimiento abrupto observado en la figura. A los 20 minutos se cortó la irradiación, donde se encuentra que las corrientes registradas vuelven instantáneamente a los pocos nanoamperes observados antes de irradiar. A los 30 minutos se volvió a irradiar, encontrándose la misma respuesta que en la primera irradiación. Este procedimiento se repitió una vez más, encontrando reproducibilidad en los resultados.

Estos resultados es posible reproducirlos varios días después tomando los mismos foto-electrodos estudiados. Este comportamiento indica que se trata de materiales estables.

Desde un punto de vista teórico, la forma de las curvas puede explicarse según conceptos desarrollados en el capítulo II. En la sección 2.2.3 se comentó que la fuerza promotora de la circulación de corriente en esta clase de materiales es la diferencia entre el nivel de Fermi del semiconductor del foto-electrodo y el potencial redox del electrolito, que se establece cuando el foto-electrodo es irradiado. También se resaltó en la misma sección que al cortar la irradiación ambos niveles energéticos tenderán a igualarse hasta alcanzar un equilibrio electroquímico. Por las formas de las curvas de la figura 4.12, se deduce que ambos parámetros energéticos se igualan “instantáneamente”, dado que al cortar la irradiación en todos los foto-electrodos (20 y 40 minutos) la corriente se torna despreciable inmediatamente cortada la fuente de irradiación. Así también se deduce que el nivel de Fermi del semiconductor se desfasa “instantáneamente” del potencial redox del electrolito al ser irradiado, por la inmediata respuesta que los foto-electrodos demuestran al ser irradiados a los 10, 30 y 50 minutos.

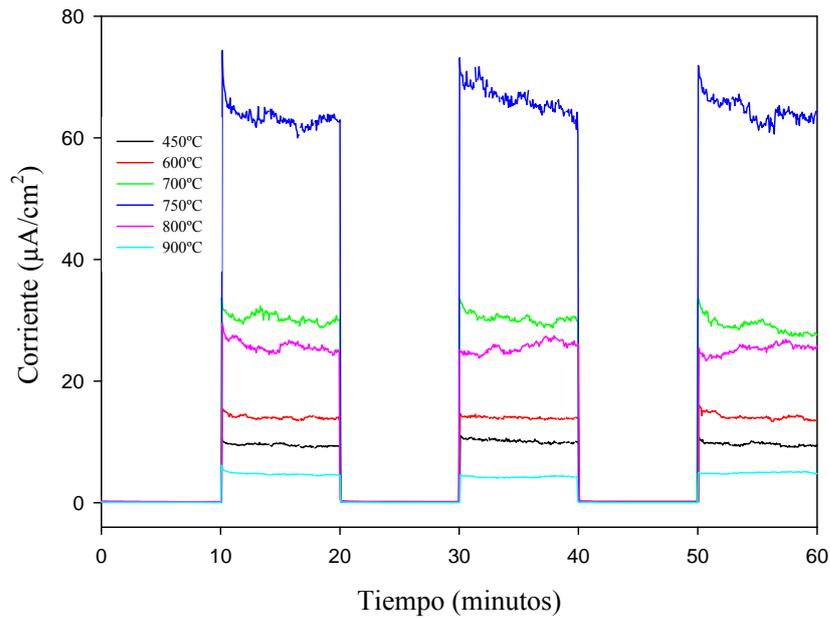


Figura 4.12: Curvas corriente-tiempo de distintos foto-electrodos registradas intercalando condiciones de oscuridad e irradiación cada diez minutos.

Resulta de interés destacar que las respuestas de cada uno de los foto-electrodos de la figura son reproducibles en el tiempo, dado que la corriente observada no varía apreciablemente dentro y entre los periodos de irradiación. Así también, la sensibilidad ante la radiación y las corrientes despreciables observadas en oscuridad para cada caso demuestran que estos materiales exhiben un marcado comportamiento semiconductor.

4.4 Respuestas de los foto-electrodos sintetizados durante 30 y 60 minutos

4.4.1 Foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos

La figura 4.13 muestra los resultados obtenidos para el foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de una lámina de titanio pulida y llevada a 450°C durante 30 minutos. Puede observarse de la figura de la izquierda, donde se observan las dos primeras curvas corriente-potencial en oscuridad, que media hora de exposición a 450°C conduce a un material relativamente inestable, debido a la marcada diferencia observada entre las dos

primeros ciclos, cuya diferencia no fue tan abrupta en el caso del foto-electrodo sintetizado a 450°C y enfriado inmediatamente.

De todos modos, se observa que la sensibilidad ante la radiación no se ha perdido, sino que es mayor que la observada en la sección 4.1.3.

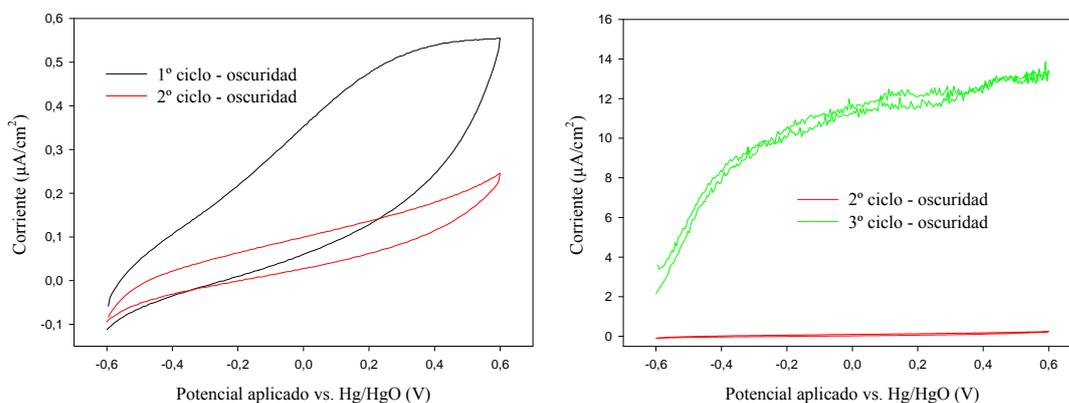


Figura 4.13: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres.

4.4.2 Foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos

En la figura 4.14 se observan las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de una lámina de titanio pulida y llevada a 600°C durante 30 minutos. Al igual que el caso anterior, se encuentra cierta inestabilidad en la figura de la izquierda y una buena foto-respuesta en la de la derecha, esta última es mejor que la obtenida en el caso del foto-electrodo sintetizado a 600°C y enfriado inmediatamente.

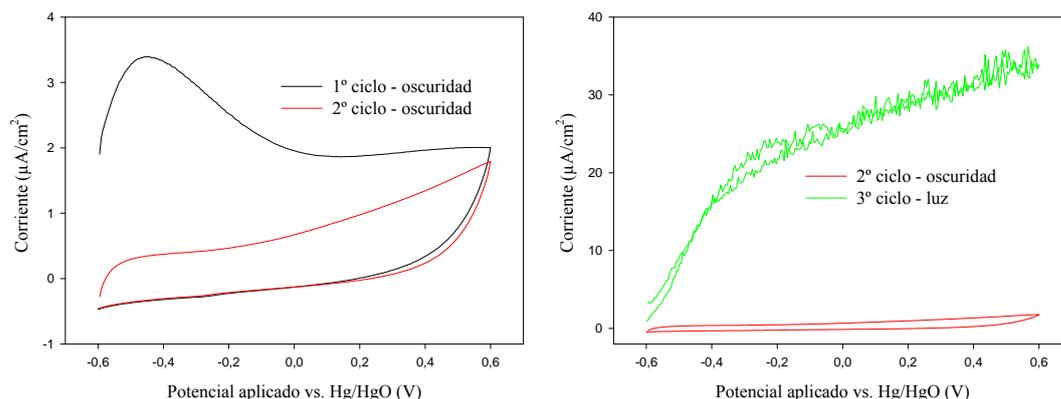


Figura 4.14: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres.

4.4.3 Foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos

Los resultados de estudios foto-electroquímicos para este foto-electrodo, presentados en la figura 4.15, indican que a diferencia de los otros foto-electrodos sintetizados durante 30 minutos, éste presenta muy buena estabilidad. Pero a diferencia de los dos últimos materiales estudiados, ahora la respuesta del foto-electrodo ante la presencia de radiación no muestra un aumento en la corriente registrada en la curva corriente-potencial respecto del foto-electrodo llevado a 750°C y enfriado inmediatamente, sino que muestra un descenso importante en dicho parámetro. Se observa también que la corriente entregada en oscuridad en este caso resulta mayor comparado con el foto-electrodo 750°C.

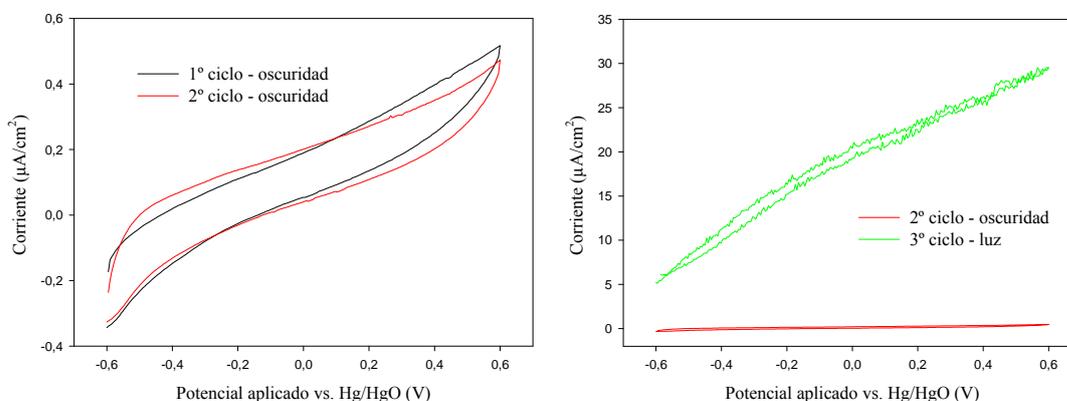


Figura 4.15: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres.

4.4.4 Foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos

En la figura 4.16 se observan las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de una lámina de titanio pulida y llevada a 450°C durante 60 minutos. En este caso vuelve a encontrarse una apreciable diferencia entre los dos primeros ciclos, evidencia de inestabilidad del foto-electrodo. En el gráfico de la derecha se observa que el mismo continúa siendo sensible ante la presencia de radiación, aunque ahora dicha respuesta ha descendido respecto del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos.

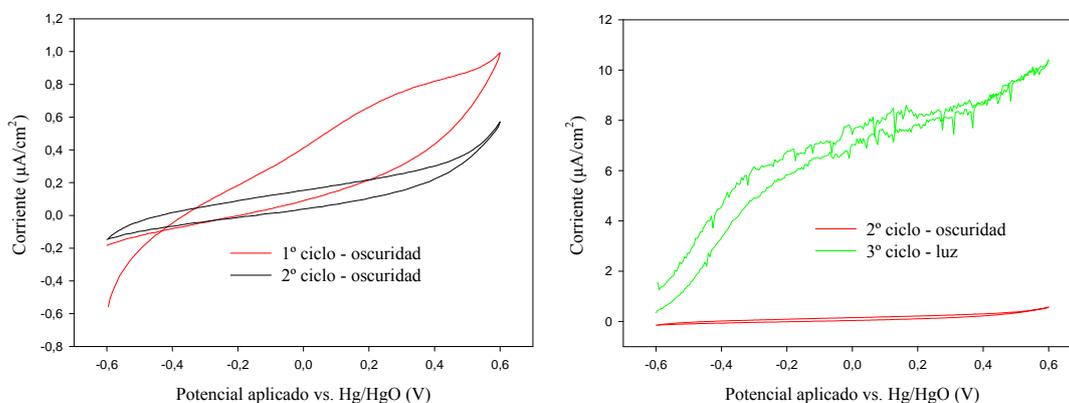


Figura 4.16: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres.

4.4.5 Foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos

En la figura 4.17 se observan las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de una lámina de titanio pulida y llevada a 600°C durante 60 minutos. Los dos primeros ciclos en oscuridad, en el gráfico de la izquierda, son muy similares a los respectivos ciclos en oscuridad del foto-electrodo sintetizado en las mismas condiciones pero durante 30 minutos, por lo que las conclusiones en materia de estabilidad son similares.

En el gráfico de la derecha se observa que la foto-respuesta ante la presencia de radiación ha descendido respecto del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos.

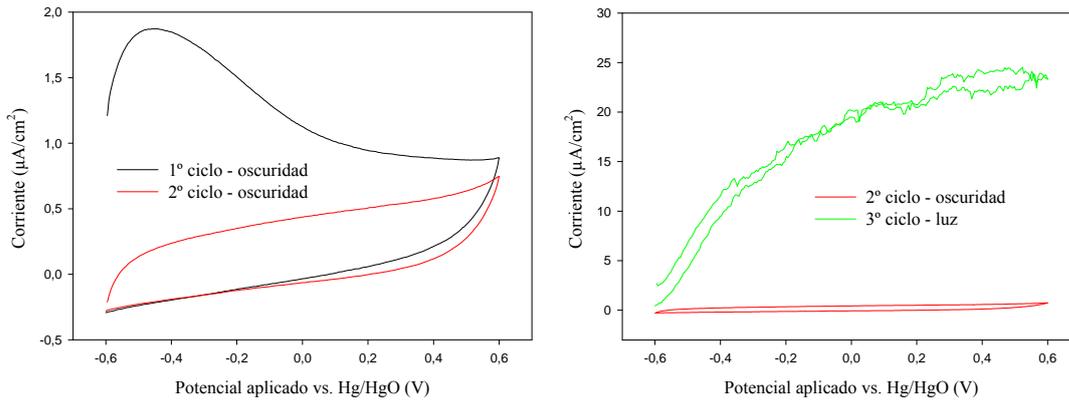


Figura 4.17: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos y tres.

4.4.6 Foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos

En este caso y al igual que todos los foto-electrodos sintetizados a 750°C se encuentra un material considerablemente estable. Ello se deduce del comportamiento que se observa en la figura 4.18. Los resultados obtenidos para el foto-electrodo sintetizado calentando una lámina de titanio pulida a 750°C durante 60 minutos, muestra buena concordancia entre los ciclos registrados en oscuridad y bajo irradiación. Sin embargo, la respuesta del foto-electrodo ante la presencia de radiación ha descendido respecto a los resultados observados para el foto-electrodo sintetizado a la misma temperatura pero durante 30 minutos, lo mismo se observa de las curvas corriente-potencial registradas en oscuridad.

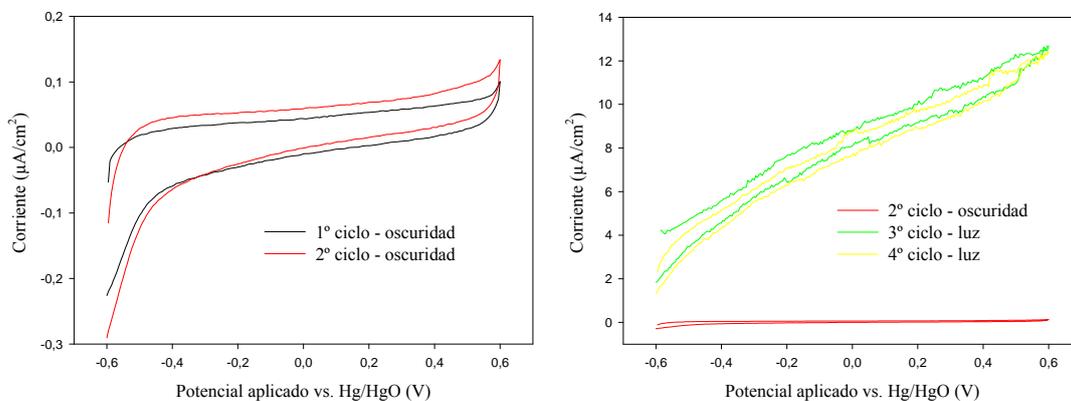


Figura 4.18: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

4.5 Respuestas de los foto-electrodos nanoestructurados y sensibilizados

4.5.1 Foto-electrodo a base de TiO₂ nanoestructurado

En la presente sección se exponen resultados obtenidos para un foto-electrodo al cual se le han sintetizado de manera electroquímica nanopartículas de TiO₂ sobre su superficie. Luego, este material fue levado a 750°C, enfriándolo inmediatamente alcanzada la temperatura. Dicha oxidación térmica fue estimulada por los prometedores resultados que se han obtenido del foto-electrodo estudiado en la sección 4.1.6.

La figura 4.19 contiene las curvas corriente-potencial para el foto-electrodo nanoparticulado. Del gráfico de la izquierda, con los tres primeros ciclos registrados en oscuridad, se encuentra que el foto-electrodo no resulta estable en las condiciones experimentales empleadas. Por otra parte, del gráfico de la derecha con las curvas registradas ante la presencia de radiación, se encuentra que la sensibilidad al irradiar el foto-electrodo ha descendido con respecto al foto-electrodo sintetizado a 750°C sin nanopartículas de TiO₂.

Estos hechos implican que el mero tratamiento a 750°C de por sí no conlleva a un material estable y con buena eficiencia. En los casos de los foto-electrodos sintetizados llevando láminas de titanio pulidas a 750°C independientemente del tiempo de permanencia de las muestras a la temperatura en cuestión, se partía justamente de una lámina perfectamente pulida, solo con su película de óxido nativa. En este caso se parte de una lámina de titanio que fue pulida en su momento, pero se le ha realizado un tratamiento electroquímico a fin de sintetizar nanoestructuras en su superficie antes de oxidarlo a 750°C. Esto conllevó en definitiva a una superficie con nanopartículas de óxido de titanio, pero que no resultó estable en las condiciones experimentales empleadas. En el próximo capítulo se exponen imágenes SEM que apoyan esta conjetura.

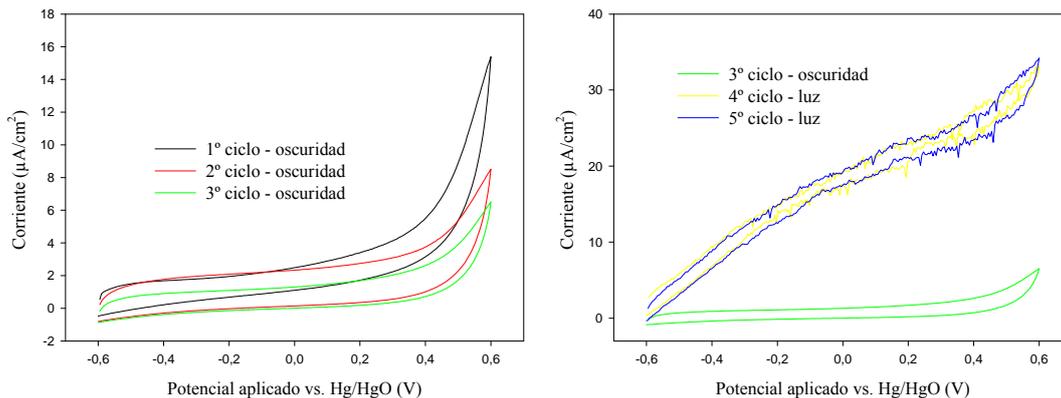


Figura 4.19: Curvas corriente-potencial del foto-electrodo con nanopartículas de TiO₂ sobre su superficie y oxidado a 750°C. Izquierda: dos primeros ciclos. Derecha: ciclos dos a cuatro.

4.5.2 Foto-electrodos sensibilizados

Como se comentó en el capítulo II, se debería esperar que un sensibilizador mejore la respuesta de un determinado foto-electrodo, dado que la energía que se requiere para excitar esta clase de pigmentos es menor que el “*band gap*” de un semiconductor como el TiO₂. Por este motivo se ha elegido para sensibilizar al foto-electrodo que mejor respuesta demostró ante la radiación, el material sintetizado a 750°C. También se ha elegido para sensibilizar el foto-electrodo a base de TiO₂ nanoestructurado, elección que radica en el hecho que al esperar una mejora en la respuesta ante la radiación sumado a la elevada área superficial derivada de las nanopartículas que componen su superficie, podrían obtenerse resultados aún mejores que el caso anterior. Es decir, si mejora la respuesta ante la radiación debido a un determinado sensibilizador, resulta lógico esperar que un foto-electrodo nanoestructurado produzca más corriente por unidad de área geométrica.

La figura 4.20 muestra las curvas corriente-potencial para distintos foto-electrodos impregnados con ftalocianinas de Cu⁺², Co⁺², Zn⁺² y TiO⁺². El gráfico de la derecha corresponde a cuatro foto-electrodos nanoestructurados y sensibilizados con las distintas ftalocianinas. Para facilitar el estudio del efecto que inducen las ftalocianinas se ha graficado también la curva corriente-potencial correspondiente al cuarto ciclo del gráfico de la derecha de la figura 4.19, correspondiente al foto-electrodo nanoestructurado sin sensibilizar. Por otra parte, el gráfico de la izquierda corresponde a cuatro foto-electrodos preparados llevando cuatro láminas de titanio pulidas hasta 750°C y enfriando inmediatamente, cada uno sensibilizando con una ftalocianina distinta posteriormente.

También se ha adjuntado la tercera curva corriente-potencial del gráfico de la derecha de la figura 4.6 para el foto-electrodo sintetizado a 750°C, sin sensibilizar.

Puede observarse, manteniendo constantes las condiciones experimentales, que el procedimiento empleado para sensibilizar los materiales no induce a un aumento en la sensibilidad de los mismos ante la presencia de radiación, además causa un efecto negativo en las respuestas de los foto-electrodos, a excepción de la ftalocianina de cobalto que muestra una respuesta ligeramente superior con respecto al material nanoestructurado sin sensibilizar en el rango de potencial desde -0.6 a 0.4V, en el gráfico de la derecha. A potenciales más positivos que 0.4V la curva toma una dependencia exponencial de la corriente en función del potencial, lo que indica un proceso electroquímico que no depende de la radiación, probablemente debido a la oxidación de la ftalocianina.

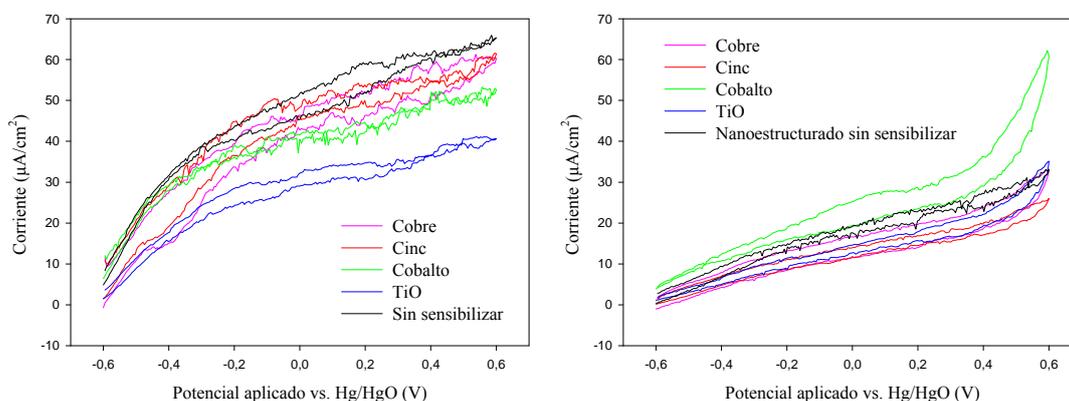


Figura 4.20: Curvas corriente-potencial bajo irradiación de foto-electrodos sensibilizados. Izquierda: foto-electrodo oxidado a 750°C. Derecha: foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C.

4.6 Estudios foto-electroquímicos sin aplicación de potencial

En los experimentos expuestos hasta el momento, para estudiar el comportamiento ante la presencia de radiación de los distintos foto-electrodos sintetizados se barrió un rango de potencial (voltamperogramas) o se les ha aplicado un potencial determinado (cronoamperometrías). Pero dentro de las respuestas obtenidas al perturbar externamente el potencial, existirá para cada foto-electrodo un único valor de corriente y de potencial que el material brindará al ser irradiado sin el apoyo de un equipo.

Las tablas 4.1 y 4.2 contienen para cada foto-electrodo sintetizado los potenciales a circuito abierto registrados tanto en oscuridad ($V_{ca,osc}$) como bajo irradiación ($V_{ca,luz}$), así

también como la corriente (I_{luz}) entregada a circuito cerrado cuando se irradian los distintos foto-electrodos.

De la tabla 4.1, que contiene información referida a los foto-electrodos sin sensibilizar, puede observarse que a excepción de la “referencia”, en todos los casos se observa respuesta de los materiales cuando los mismos son irradiados. Es decir, cuando se irradian los foto-electrodos se observa un cambio en el potencial respecto al registrado en oscuridad. Vale destacar que cuando se irradian los foto-electrodos estos se encuentran a potenciales más negativos respecto al potencial en oscuridad. Ello es debido a que en todos los casos se trata de semiconductores de tipo-n, como se observó en la figura 2.4 del capítulo 2.

De ΔV , calculado de la diferencia del potencial a circuito abierto en oscuridad y bajo irradiación, se observa que los diferentes foto-electrodos muestran distintas respuestas. Lo mismo se deduce de las corrientes registradas a circuito cerrado, las que son resultado de la incidencia de la radiación. De los resultados de ΔV de la tabla 4.1, se encuentra que los valores más importantes corresponden a la serie de foto-electrodos sintetizados a 750°C. Según lo estudiado en la figura 2.4, ello implica que el nivel de Fermi de estos foto-electrodos se desfasa en mayor proporción respecto al potencial redox del electrolito. A su vez, el foto-electrodo sintetizado a 750°C presenta la mayor corriente cuando el mismo es irradiado.

Un resultado llamativo es que a medida que se incrementa el tiempo de oxidación a 450 y 600°C se observa que las corrientes entregadas por los materiales aumenta, lo que se encuentra en discrepancia con los resultados analizados hasta el momento, donde se ha encontrado que el tiempo de oxidación óptimo a dichas temperaturas es de 30 minutos. De todas maneras, desde el punto de vista de la potencia desarrollada al irradiar ($\Delta V \times I_{luz}$), se encuentra que a 60 minutos este parámetro disminuye considerablemente.

Todas las tendencias de las potencias desarrolladas al irradiar se encuentran en concordancia con los resultados analizados hasta el momento.

Si bien el foto-electrodo sintetizado a 900°C presenta cierta corriente cuando es irradiado, la misma disminuye en el tiempo debido a la inestabilidad del mismo, por lo que asignarle una corriente específica carece de significado. También puede observarse que el foto-electrodo “referencia” no muestra un cambio en el potencial al ser irradiado, por lo que en las condiciones experimentales no demuestra foto-actividad.

Resulta interesante resaltar que, a excepción de la “referencia”, los potenciales registrados bajo irradiación para todos los foto-electrodos son prácticamente iguales, lo

que se encuentra de acuerdo con que si bien los foto-electrodos son sintetizados en distintas condiciones, el material semiconductor de todos ellos es el mismo (TiO_2).

Tabla 4.1: Parámetros eléctricos en oscuridad y bajo irradiación de los foto-electrodos sin sensibilizar.

Foto-electrodo	$V_{ca,osc}$ (V)	$V_{ca,luz}$ (V)	ΔV	I_{luz} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$\Delta V \times I_{luz}$ ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$)
Referencia	-1.056	-1.056	0	--	--
450	-0.456	-0.605	0.149	5.94	0.89
450.30	-0.444	-0.668	0.224	6.72	1.51
450.60	-0.566	-0.661	0.095	7.50	0.71
600	-0.312	-0.547	0.235	7.97	1.87
600.30	-0.116	-0.626	0.510	12.19	6.22
600.60	-0.527	-0.636	0.109	19.06	2.08
750	+0.137	-0.663	0.800	41.56	33.25
750.30	+0.097	-0.667	0.764	13.13	10.03
750.60	+0.070	-0.662	0.732	10.63	7.78
900	-0.068	-0.622	0.554	--	--
Nano 750	-0.595	-0.665	0.070	20.63	1.44

En la tabla 4.2 puede observarse información referente a los foto-electrodos sensibilizados. En estos casos las diferencias de potencial entre los potenciales a circuito abierto en oscuridad y bajo irradiación no resultan tan elevadas como los valores encontrados en la tabla 4.1 para el grupo de foto-electrodos sintetizados a 750°C . Ello se debe a que, debido a la incorporación de los pigmentos orgánicos a las correspondientes superficies de TiO_2 , los potenciales a circuito abierto en oscuridad se han vuelto más negativos (más cercanos a los valores obtenidos bajo irradiación). La similitud entre los valores de potencial registrados bajo irradiación entre los foto-electrodos sensibilizados y sin sensibilizar corresponden al hecho de que el material semiconductor de los foto-electrodos impregnados con ftalocianinas continúa siendo TiO_2 .

Por otra parte, las corrientes observadas para el foto-electrodo preparado por oxidación térmica a 750°C y sensibilizado no exhiben diferencia, más allá del error experimental, con el valor encontrado para el mismo foto-electrodo sin sensibilizar. Ello sugiere que los pigmentos no contribuyen a mejorar la respuesta del foto-electrodo. Para el caso del foto-electrodo oxidado a 750°C y sensibilizado con la ftalocianina de TiO^{+2} se encuentra el menor valor de corriente, aunque de todas maneras continúa siendo mejor que los valores obtenidos para los foto-electrodos nanoestructurados, cuyas corrientes y diferencias de potencial debidas a la radiación ha resultado pequeñas.

Tabla 4.2: Parámetros eléctricos en oscuridad y bajo irradiación de los foto-electrodos sensibilizados.

Foto-electrodo	$V_{ca,osc}$ (V)	$V_{ca,luz}$ (V)	ΔV	I_{luz} ($\mu A/cm^2$)
750°C Cu	-0.373	-0.584	0.211	40.94
750°C Zn	-0.406	-0.629	0.223	41.06
750°C Co	-0.395	-0.694	0.299	42.16
750°C TiO	-0.505	-0.663	0.158	30.94
Nanoestructurado Cu	-0.532	-0.624	0.092	14.06
Nanoestructurado Zn	-0.563	-0.642	0.079	12.81
Nanoestructurado Co	-0.680	-0.710	0.030	23.44
Nanoestructurado TiO	-0.647	-0.674	0.027	13.75

Si bien la información suministrada por las tablas 4.1 y 4.2 demuestra que todos los foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica son sensibles a la radiación, el foto-electrodo sintetizado a 750°C se destaca por su elevada diferencia de potencial desarrollada y por brindar la mayor corriente registrada cuando el mismo es irradiado.

4.7 Estudio de eficiencias de los foto-electrodos

En las figuras 4.21 a 4.23 se hallan las curvas de la potencia entregada por cada uno de los foto-electrodos estudiados en función del potencial aplicado sobre el mismo.

Por la información obtenida hasta el momento en este trabajo, no resulta sorprendente que la mejor respuesta brindada por el gráfico de la figura 4.21, en este caso estudiada en forma de potencia, corresponda al foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de una lámina de titanio pulida llevada a 750°C y enfriada inmediatamente. Dicho gráfico también muestra que, teniendo en cuenta solo aquellos foto-electrodos que han sido sintetizados por oxidación térmica hasta determinada temperatura enfriando inmediatamente alcanzada la misma, la menor potencia entregada la presenta el foto-electrodo sintetizado a 450°C, siguiendo en orden creciente por el foto-electrodo sintetizado a 600°C, el de 800°C, el de 700°C y por último el de 750°C. Esta tendencia se había observado también en las curvas corriente-potencial de la figura 4.11 y en las curvas corriente-tiempo de la figura 4.12. Ello se debe a que si bien estas técnicas corresponden a distintas metodologías de estudio de la respuesta de los materiales ante la radiación, todas ellas se basan en la sensibilidad de los mismos ante la radiación, y es el foto-electrodo sintetizado a 750°C el que mejor comportamiento demuestra.

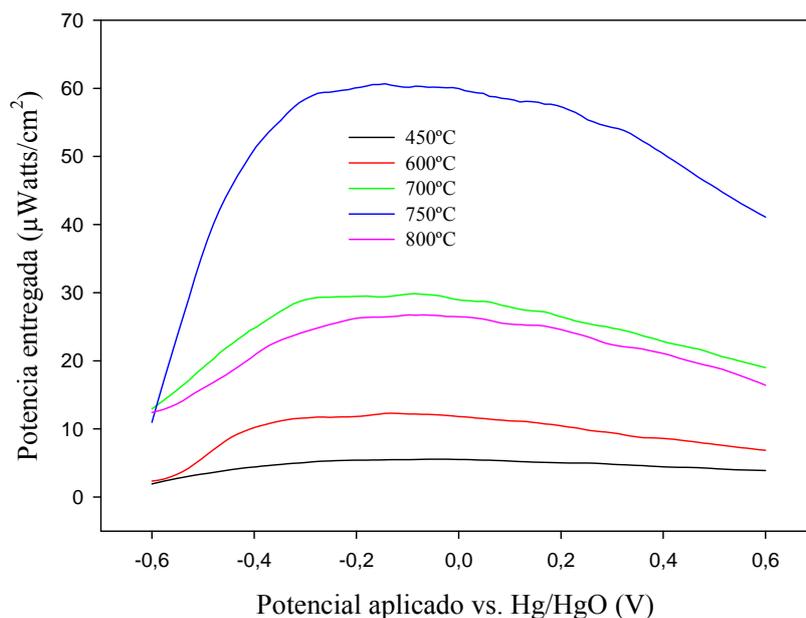


Figura 4.21: Potencia entregada de foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica hasta distintas temperaturas respecto al potencial aplicado.

De la figura 4.22 pueden observarse las curvas que relacionan la potencia entregada por los foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica a distintas temperaturas durante 30 (izquierda) y 60 minutos (derecha). En correlación con la información estudiada hasta el momento se encuentra, al comparar con el gráfico de la figura 4.21, que para las temperaturas de 450 y 600°C la sensibilidad de los foto-electrodos es máxima con media hora de oxidación. Para el caso de oxidación térmica a 750°C, a mayor tiempo de oxidación menor respuesta.

En el caso de los foto-electrodos sensibilizados, cuyos resultados pueden observarse en la figura 4.23, se encuentra que el procedimiento empleado para sensibilizarlos no conlleva a mejorar la eficiencia de los mismos, a excepción del foto-electrodo nanoparticulado sensibilizado con la ftalocianina de cobalto, cuya curva se encuentra por encima de la correspondiente al foto-electrodo nanoestructurado sin sensibilizar (línea punteada).

De las figuras 4.21 a la 4.23 se encuentra que la mejor eficiencia la presenta el foto-electrodo sintetizado a 750°C.

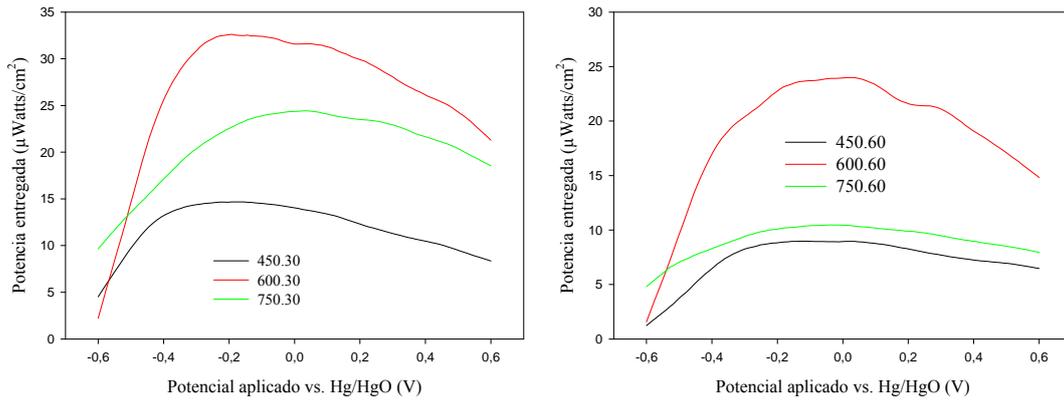


Figura 4.22: Potencia entregada en función del potencial aplicado de foto-electrodos sintetizados durante 30 (izquierda) y 60 minutos (derecha) a distintas temperaturas.

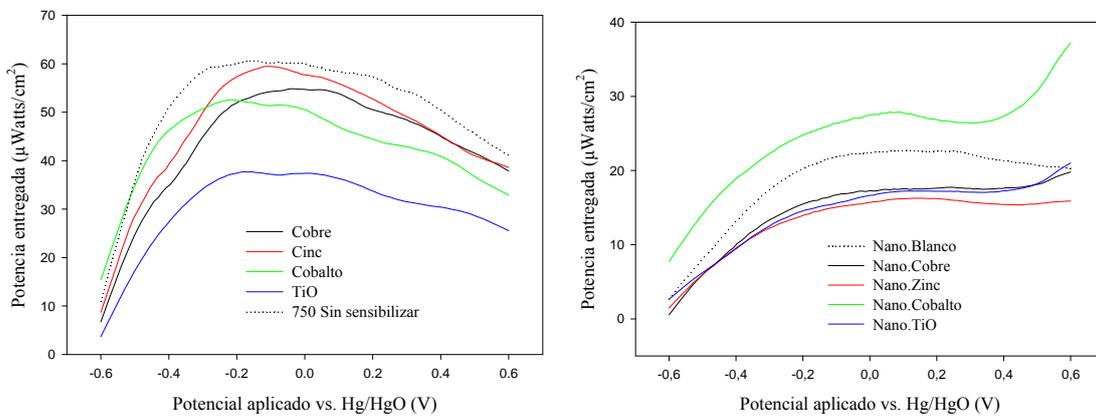


Figura 4.23: Potencia entregada en función del potencial aplicado de foto-electrodos sensibilizados con distintas ftalocianinas. Izquierda: foto-electrodo sintetizado a 750°C. Derecha: foto-electrodo nanoestructurado.

En todas las curvas observadas en los gráficos potencia entregada-potencial aplicado se observan máximos. Ello es consecuencia de obtenerlas a partir del empleo de la ecuación 3.1. Como ha sido comentado en el capítulo 3, la misma resulta del compromiso de dos términos, la densidad de corriente que circula por el foto-electrodo y la diferencia de potencial ($1,23 - V_B$), donde V_B representa el potencial aplicado. Se ha visto en las curvas corriente-potencial que las mismas muestran una relación logarítmica entre la corriente y el potencial aplicado, lo que implica que a medida que aumenta la última variable, el ritmo con el que aumenta la corriente disminuye, por ello las curvas de las figuras 4.21 a 4.23 se comportan de esa manera. Al principio, pequeños incrementos del potencial aplicado conllevan a una disminución de $(1,23 - V_B)$, pero ello se ve

contrarrestado con creces por el marcado incremento de la densidad de corriente que circula por el foto-electrodo. A medida que aumenta el potencial aplicado, el término $(1,23 - V_B)$ se hace cada vez menor, y dado que el ritmo de crecimiento de la corriente disminuye paulatinamente con el aumento del potencial aplicado, llega un momento en que la eficiencia comienza a disminuir a medida que aumenta el potencial aplicado. Esta situación conlleva a los máximos que muestran las curvas.

Estos máximos en definitiva, indican a que potencial resulta “óptimo” perturbar cada foto-electrodo para obtener el mejor rendimiento de cada uno.

4.8 Estudios EIS. Diagramas de Nyquist y de Bode

En las figuras 4.24 a la 4.33 se encuentran representados los diagramas de Nyquist (a la izquierda de cada figura) y de Bode (derecha) para distintos foto-electrodos. Como se comentó en el capítulo III, en un diagrama de Nyquist se representa la impedancia real vs. la impedancia imaginaria en valor absoluto. Para obtener los datos experimentales se comenzó experimentando con una frecuencia de 100.000Hz, lo que dio lugar a los primeros datos cercanos al origen de coordenadas. Luego la frecuencia se disminuyó progresivamente obteniendo los restantes datos. Para cada frecuencia se obtiene en el gráfico un punto con un determinado valor de impedancia real e impedancia imaginaria. Para extraer información fueron ajustados los resultados con un programa diseñado para tal fin, tomando como base el modelo representado en la figura 3.2. Los diagramas de Bode adjuntados en cada figura, tanto para los experimentos en oscuridad como bajo irradiación, permiten apreciar con mayor profundidad la fidelidad de los ajustes.

En todas las figuras se encuentra una buena correlación entre los datos experimentales (círculos) y los correspondientes ajustes (líneas continuas), lo que implica que el modelo empleado para el análisis de los datos es aceptable. También puede observarse en algunos gráficos que no se han tomado la totalidad de los datos experimentales para realizar los correspondientes ajustes, debido a la presencia de ruido.

De los diagramas de Nyquist resulta importante resaltar las diferencias encontradas entre las curvas registradas en oscuridad (líneas negras) y bajo irradiación (líneas rojas), que constituye una prueba más de la sensibilidad de estos materiales ante la presencia de radiación.

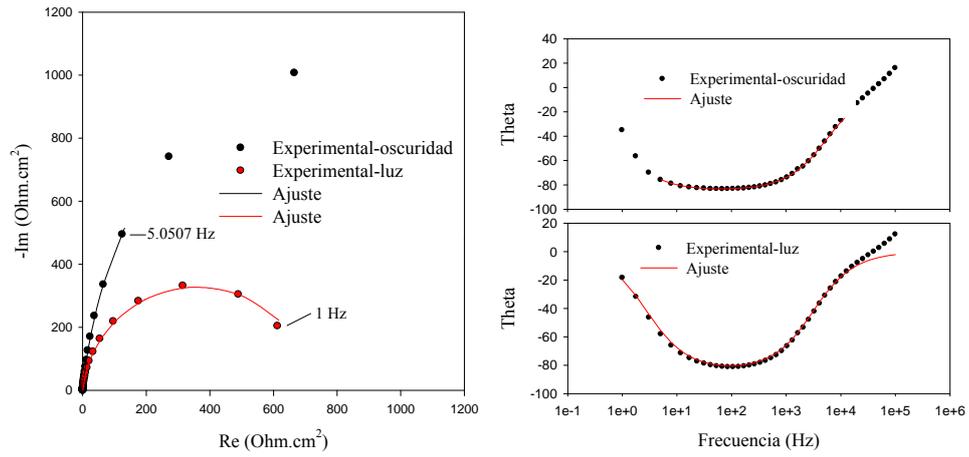


Figura 4.24: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación de la “referencia”.

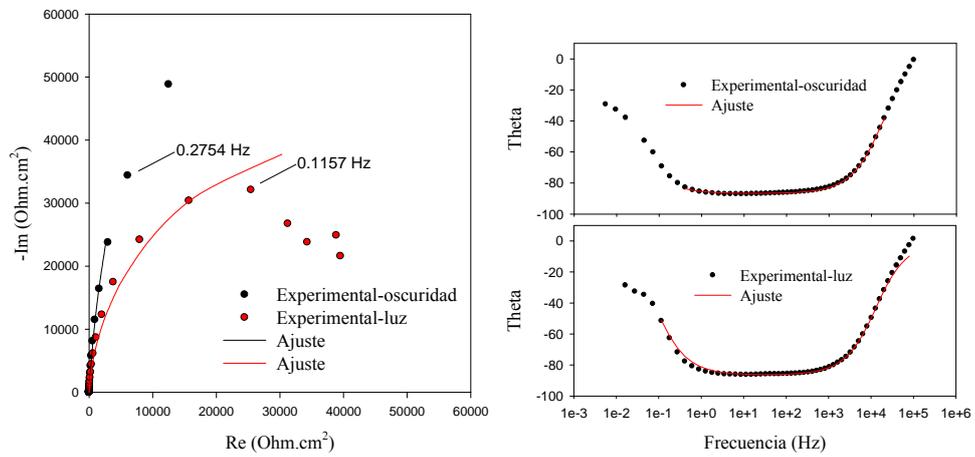


Figura 4.25: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C.

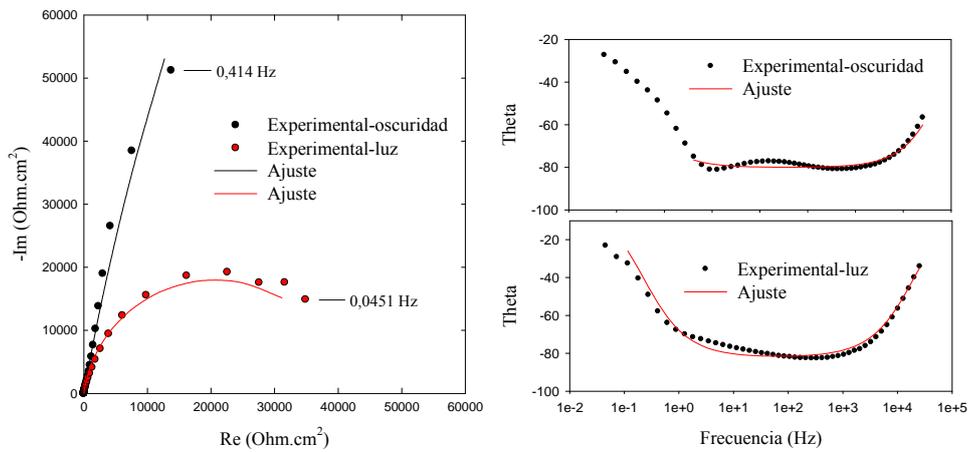


Figura 4.26: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C.

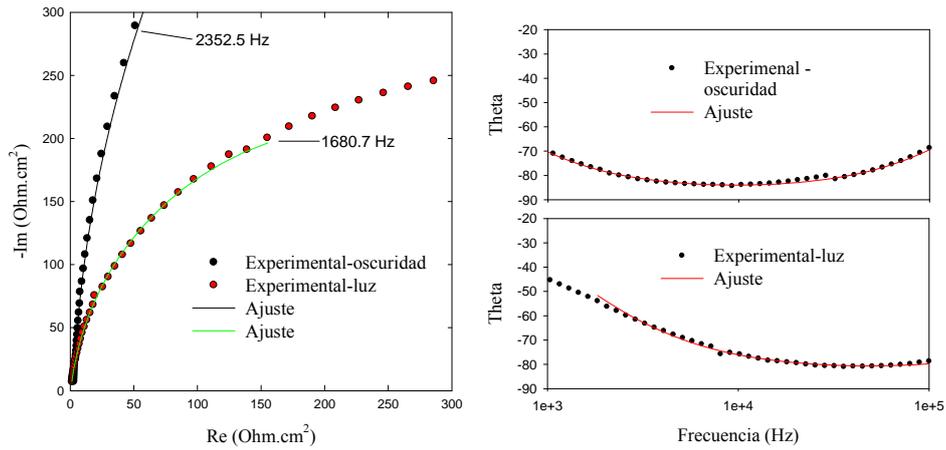


Figura 4.27: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C.

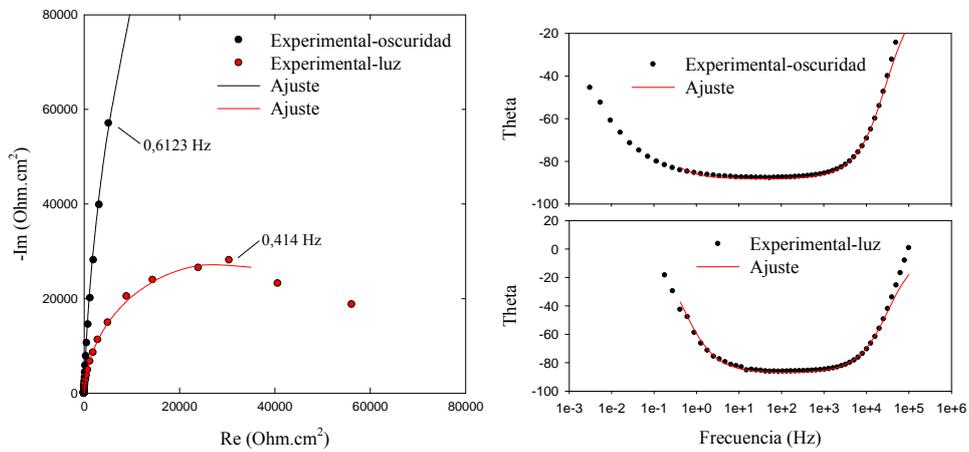


Figura 4.28: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 30 minutos.

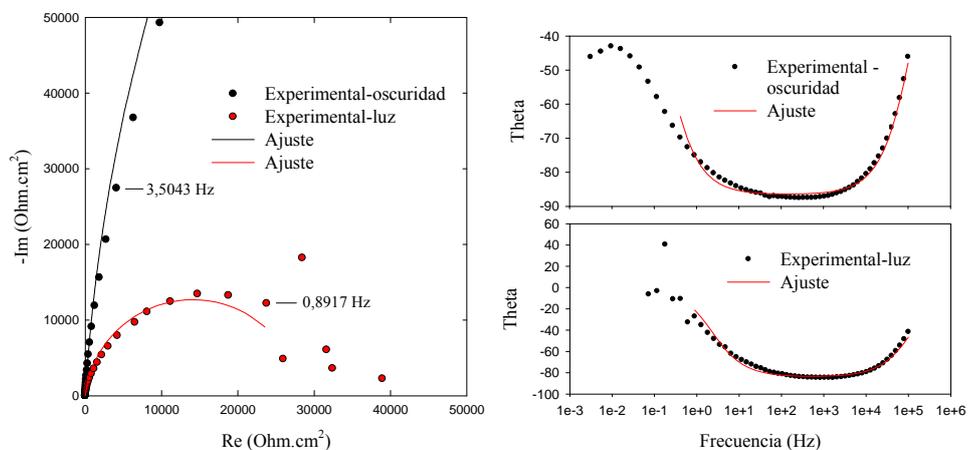


Figura 4.29: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 30 minutos.

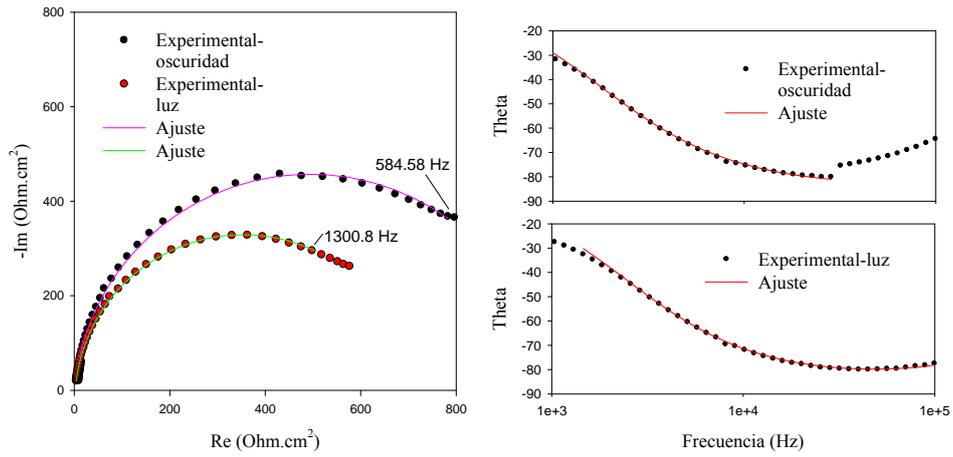


Figura 4.30: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 30 minutos.

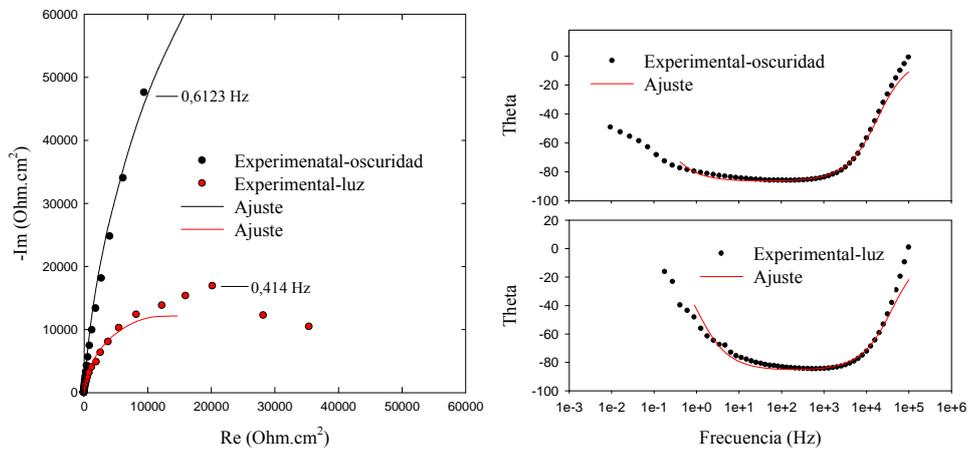


Figura 4.31: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 450°C durante 60 minutos.

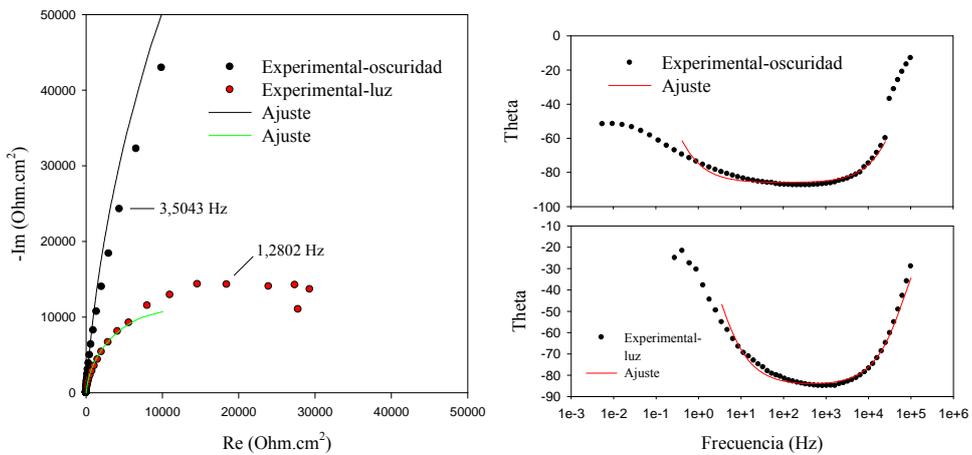


Figura 4.32: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 600°C durante 60 minutos.

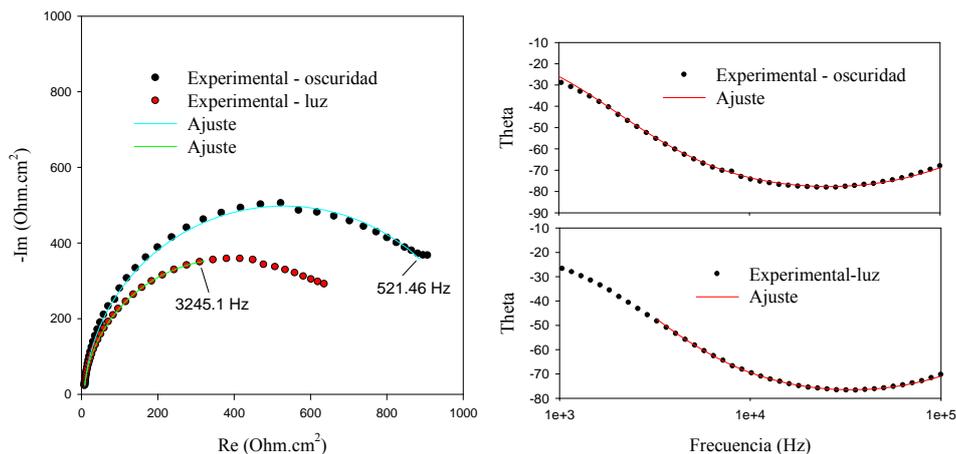


Figura 4.33: Diagramas de Nyquist y Bode en oscuridad y bajo irradiación del foto-electrodo sintetizado a 750°C durante 60 minutos.

Del análisis de estos diagramas se han calculado la resistencia Óhmica (R_{Ω}), la capacidad experimental (C_{EX}) la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y el grado de ajuste (n), cuyos valores numéricos para cada foto-electrodo se listan en la tabla 4.3. Puede observarse que todos los parámetros dependen de la temperatura de síntesis de los foto-electrodos.

Como se comentó en el capítulo III, la resistencia óhmica (R_{Ω}) corresponde a la resistencia que presenta la celda entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (foto-electrodo). Dado que en todos los experimentos se empleó la misma solución acuosa (6M de KOH), no son de esperar diferencias apreciables entre los valores registrados para los distintos experimentos. Pero para que ello sea estrictamente válido es necesario reproducir con exactitud la posición de todos los foto-electrodos en la celda, dado que el valor de R_{Ω} depende de la distancia del foto-electrodo respecto al electrodo de referencia, ya que a mayor distancia habrá mayor resistencia. Por lo tanto, la discrepancia se debe a que la celda desarrollada no permitió reproducir la posición de los foto-electrodos. Los valores de (R_{Ω}) resultan relativamente pequeños debido a la elevada concentración de KOH, siendo además el OH^- un excelente conductor en medio acuoso.

Respecto a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), se observa una importante disminución en los valores para todos los foto-electrodos bajo irradiación respecto a los observados en oscuridad, dejando en evidencia que la luz promueve la transferencia de huecos hacia la solución. El valor más bajo de R_{ct} encontrado

corresponde al foto-electrodo sintetizado a 750°C, lo que explica en parte que dicho material demuestre el mejor comportamiento ante la presencia de radiación.

En el caso del foto-electrodo “referencia”, el valor de la resistencia a la transferencia de carga en oscuridad es relativamente bajo, lo que explica la facilidad con la que el mismo se oxidó en los experimentos detallados en la figura 4.1. El valor de la resistencia a la transferencia de carga bajo irradiación también es de los más bajos encontrados, pero lamentablemente la inestabilidad de este foto-electrodo lo hace inaceptable para su empleo en una celda solar foto-electroquímica para almacenamiento de hidrógeno a partir de radiación solar, dado que el medio es acuoso. Resultaría interesante estudiar su comportamiento en una celda de tipo regenerativa, empleando como medio un solvente orgánico, aunque este punto queda exento del presente trabajo de tesis.

Respecto a la capacidad experimental (C_{ex}) se observa en todas las muestras que el parámetro aumenta cuando se irradian los foto-electrodos, lo que implica un aumento en la relación carga/diferencia de potencial en la región, lo que demuestra una vez más la sensibilidad de los materiales ante la radiación.

Por último, puede observarse que el parámetro que representa el grado de concordancia entre los datos experimentales y el modelo planteado para ajustar los datos (n) en todas las muestras es próximo a 1, lo que corrobora que el modelo empleado en los ajustes ha sido adecuado.

Tabla 4.3: Valores numéricos de parámetros obtenidos para distintos foto-electrodos.

Muestra	En oscuridad				Bajo irradiación			
	R_{Ω} ($\Omega.cm^2$)	C_{ex} ($\mu f/cm^2$)	R_{ct} ($K\Omega.cm^2$)	n	R_{Ω} ($\Omega.cm^2$)	C_{Ex} ($\mu f/cm^2$)	R_{ct} ($K \Omega.cm^2$)	n
Referencia	0.752	67.539	2.88	0.951	1.009	93.197	0.734	0.939
450	0.870	16.697	450.16	0.964	0.868	21.931	83.731	0.961
450.30	1.531	4.515	915.20	0.981	1.312	5.453	57.315	0.971
450.60	2.689	5.072	324.04	0.962	1.112	6.513	26.378	0.952
600	1.198	7.733	875.65	0.890	1.340	17.067	41.286	0.913
600.30	1.222	1.825	502.40	0.962	1.117	2.876	28.206	0.934
600.60	2.355	2.075	406.33	0.957	1.717	2.700	23.739	0.943
750	2.513	0.291	2.14	0.976	0.474	0.498	0.463	0.936
750.30	0.781	0.058	0.986	0.953	2.321	0.137	0.703	0.959
750.60	7.590	0.099	1.04	0.970	5.925	0.115	0.762	0.961

4.9 Estudios EIS. Diagramas de Mott-Schottky

Como se comentara en el capítulo III, esta técnica permite obtener el “*flat band potential*” y el número de portadores de carga de un foto-electrodo, parámetros que serán de gran utilidad para establecer las conclusiones. En ese mismo capítulo se ha mencionado que es necesario que la capacidad no varíe de manera apreciable con la frecuencia empleada durante un determinado experimento. En las figuras 4.34 y 4.35 se observa la variación de las capacidades obtenidas en función de la frecuencia para una serie de foto-electrodos que han sido analizados por el método de Mot-Schottky. En el gráfico de la izquierda de la figura 4.34, correspondiente al foto-electrodo “referencia”, se observa que un buen rango de frecuencia para analizar resultados abarca desde los 5000 a los 10000 Hz. A mayores frecuencias la variación de la capacidad conllevaría a importantes errores en la determinación del “*flat band potential*” y el número de portadores de carga para este material semiconductor.

El gráfico de la derecha de la figura 4.34, muestra la variación de la capacidad en función de la frecuencia para el foto-electrodo sintetizado a 450°C. Se observa que un buen rango de frecuencia para trabajar con este material se encuentra comprendido entre los 15000 y los 35000 Hz. A frecuencias más grandes y más pequeñas que dicho rango de valores se observa una importante variación de la capacidad, principalmente a frecuencias más elevadas.

Para el caso del foto-electrodo sintetizado a 600°C, la variación de la capacidad en función de la frecuencia puede observarse en el gráfico de la izquierda de la figura 4.35. Se deduce que un buen rango de trabajo se encuentra comprendido entre 35000 y 65000 Hz.

Por último, del gráfico de la derecha de la figura 4.35, donde se encuentra representada la capacidad en función de la frecuencia para el foto-electrodo sintetizado a 750°C, se observa que es a elevadas frecuencias donde la capacidad varía en menor medida.

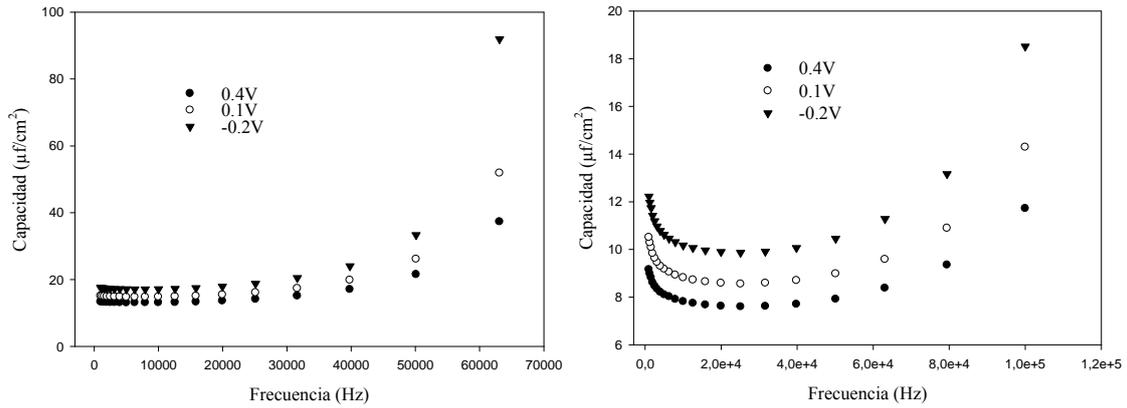


Figura 4.34: Gráficos capacidad-frecuencia para el foto-electrodo “referencia” (izquierda) y foto-electrodo sintetizado a 450°C (derecha).

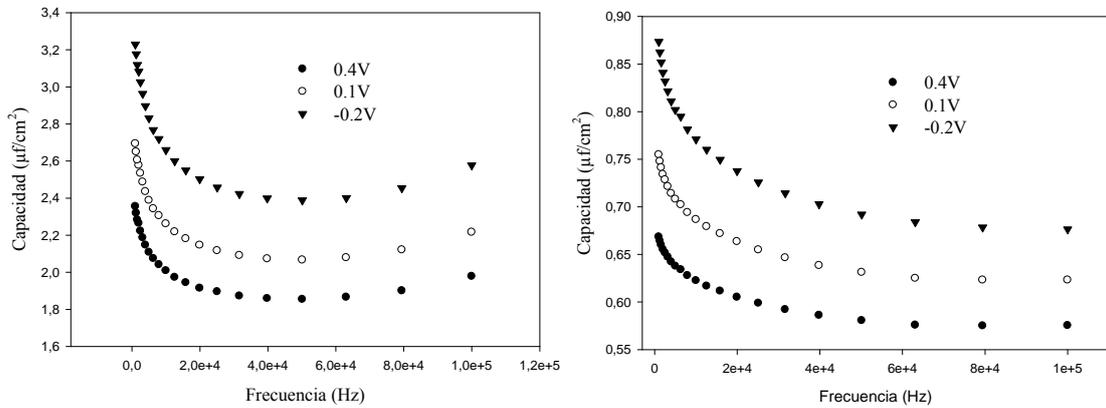


Figura 4.35: Gráficos capacidad-frecuencia para los foto-electrodos sintetizados a 600°C (izquierda) y 750°C (derecha).

Con la información analizada de las anteriores figuras, se confeccionaron los diagramas de Mott-Schottky para los foto-electrodos descritos previamente. Estos diagramas se muestran en la figura 4.36.

Todas las rectas contienen pendientes positivas, comportamiento esperable para un foto-electrodo a base de un semiconductor de tipo-n. En el gráfico superior izquierdo se observan los resultados correspondientes al foto-electrodo “referencia” y al sintetizado a 450°C. En el gráfico superior de la derecha corresponde al diagrama de Mott-Schottky para el foto-electrodo sintetizado a 600°C. La figura inferior contiene el diagrama correspondiente al material preparado a 750°C.

Para el foto-electrodo “referencia” se observa una excelente correlación entre los datos experimentales y las correspondientes rectas obtenidas a distintas frecuencias

(5011.9 y 7943.3 Hz). En el caso del foto-electrodo sintetizado a 450°C, también se encuentra una excelente correlación entre los valores de frecuencia empleados en este caso (31623 y 19953 Hz), aunque a potenciales positivos se observa una ligera desviación.

En el caso de los foto-electrodos preparados a 600°C y 750°C también se encuentra una muy buena correlación entre los datos obtenidos para el par de frecuencias estudiadas en cada caso (63096 y 39811 Hz, y 79433 y 100000 Hz respectivamente). A potenciales positivos se observa la misma desviación para el foto-electrodo sintetizado a 750°C que el observado para el caso del foto-electrodo preparado a 450°C.

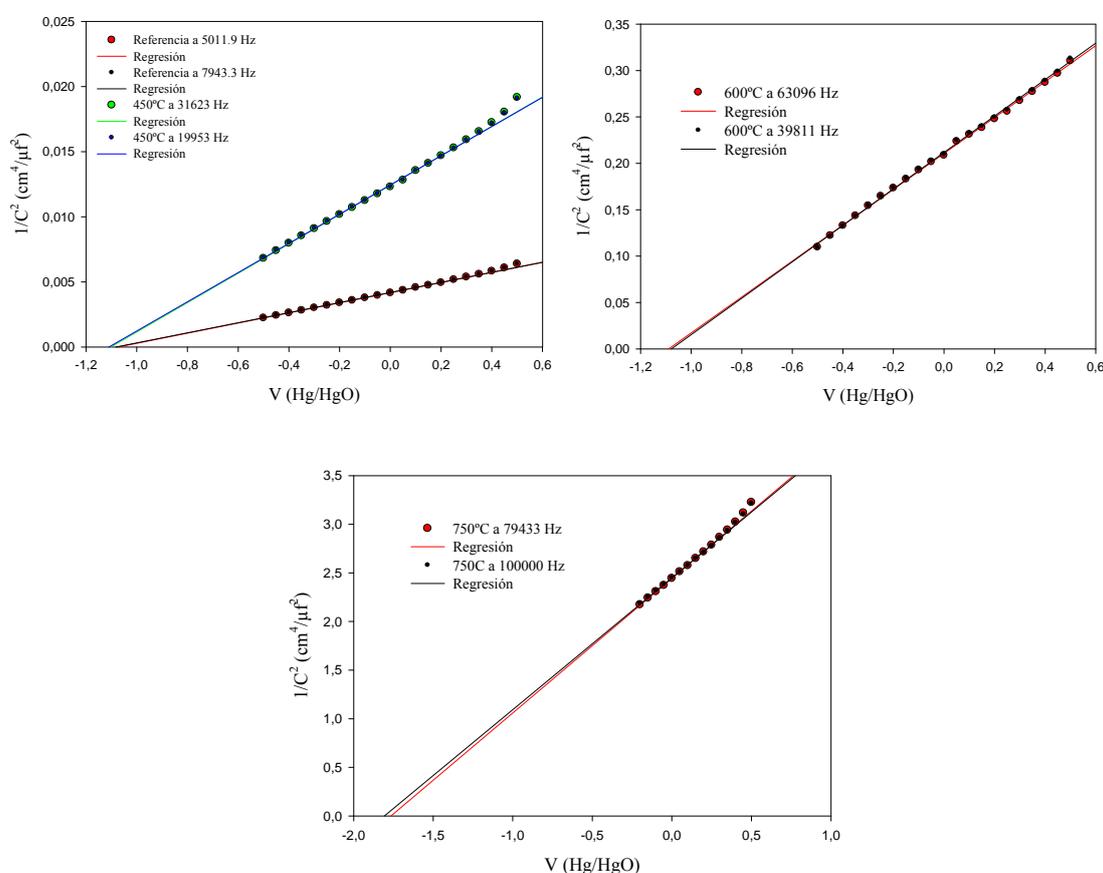


Figura 4.36: Diagramas de Mott-Schottky para distintos foto-electrodos.

(●) Experimental, (—) ajuste.

En la tabla 4.4 se listan los valores numéricos del “flat band potential” (V_{fb}) y del número de portadores de carga (N_d) obtenidos de los correspondientes diagramas de Mott-Schottky para cada foto-electrodo estudiado en la presente sección. Con respecto al número de portadores de carga, se observa que a medida que aumenta la temperatura de

oxidación térmica en la confección de los foto-electrodos, el valor de N_d disminuye, resultado un tanto llamativo. A lo largo del presente capítulo se expuso evidencia experimental que indica que el foto-electrodo sintetizado a 750°C presenta las mejores respuestas foto-electroquímicas. Así también se concluyó que a medida que se eleva la temperatura de oxidación térmica del titanio metálico, desde temperatura ambiente hasta los 750°C, la foto-respuesta de los foto-electrodos aumenta progresivamente. Sin embargo, ahora se observa que N_d tiende a disminuir a medida que se eleva la temperatura de oxidación, por lo que evidentemente dicho parámetro no es el factor limitante para la corriente que entregan este tipo de materiales en las condiciones experimentales ensayadas.

Respecto al “*flat band potential*”, no se encuentran diferencias apreciables en los tres primeros foto-electrodos, pero en el caso del foto-electrodo preparado a 750°C se encuentra un valor de (V_{fb}) más grande en términos absolutos, lo que equivale a decir que el citado material presenta un desdoblamiento de bandas considerablemente mayor al resto de los materiales analizados por Mott-Schottky. Resulta importante recordar que un elevado valor del dicho parámetro ayuda a incrementar la separación de pares hueco-electrón generadas como consecuencia de la interacción del material con la radiación. De esta manera se inhiben las recombinaciones y el rendimiento del material mejora, por lo que este valor apoya la información experimental analizada a lo largo del presente capítulo.

Tabla 4.4: Valores numéricos del “*flat band potential*” (V_{fb}) y del número de portadores de cargas (N_d) para algunos foto-electrodos.

Foto-electrodo	N_d (cm ⁻³)	V_{fb} (V vs. Hg/HgO)
Referencia (5011.9 Hz)	$3,02 \times 10^{20}$	-1,07
450°C (31623 Hz)	$1,04 \times 10^{20}$	-1,10
600°C (63096 Hz)	$1,04 \times 10^{18}$	-1,09
750°C (100000 Hz)	$8,67 \times 10^{17}$	-1.80

4.10 Conclusiones del capítulo IV

* De todos los foto-electrodos sintetizados y descritos en este trabajo de tesis, aquellos sintetizados llevando láminas de titanio pulidas hasta 450, 600, 700, 750 y 800°C y enfriadas inmediatamente han demostrado un buen grado de estabilidad y carácter semiconductor en los experimentos, tanto en oscuridad como bajo irradiación. También así lo han hecho aquellos sintetizados a 750°C por tiempo prolongado.

* La mejor respuesta ante la radiación la presenta el foto-electrodo sintetizado a 750°C.

* A medida que se eleva la temperatura de oxidación térmica, desde 450 hasta 750°C, mejora la respuesta de los foto-electrodos ante la radiación. A partir de los 750°C la sensibilidad disminuye.

* Para las temperaturas de 450 y 600°C, la sensibilidad ante la radiación de los foto-electrodos mejora cuando los mismos son oxidados durante 30 minutos.

* A 750°C, a medida que aumenta el tiempo de oxidación disminuye la respuesta ante la radiación.

* El procedimiento utilizado para impregnar distintos foto-electrodos con ftalocianinas no ha resultado satisfactorio desde el punto de vista foto-electroquímico. Tampoco lo ha sido la técnica empleada en la síntesis del foto-electrodo nanoestructurado.

* Un hecho llamativo es que también, a medida que aumenta la temperatura de oxidación térmica del titanio desde temperatura ambiente hasta 750°C, el número de portadores de carga disminuye. Ello implica que dicho parámetro no se encuentra limitando la fotocorriente que los foto-electrodos puedan brindar hasta los 750°C.

* El foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica de titanio hasta 750°C presenta un valor del “*flat band potential*” relativamente elevado, no existiendo cambios apreciables para la oxidación desde temperatura ambiente hasta los 600°C.

Capítulo V: Caracterización de los foto-electrodos

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en la caracterización realizada a los foto-electrodos sintetizados en el presente trabajo de tesis.

5.1 Estudios termogravimétricos y análisis térmico diferencial

Los resultados obtenidos en estos estudios se muestran en la figura 5.1, donde se observan las curvas de la termogravimetría (TG) y del análisis térmico diferencial (DTA) realizadas sobre una muestra de titanio. En la respuesta termogravimétrica puede observarse que no se encuentran importantes cambios en la masa de la muestra hasta alcanzadas temperaturas mayores a 700°C, a partir de la cual el crecimiento de la masa comienza a tomar una dependencia exponencial con la temperatura. Dado que el experimento se llevó a cabo en atmósfera de aire, la curva TG indica que el titanio puede oxidarse con facilidad a partir de los 700°C.

El comportamiento de la curva TG sugiere que la película de óxido de titanio que recubre al elemento es relativamente estable. En el capítulo II se ha comentado acerca de la naturaleza química de esta película de óxido, la que se encuentra compuesta por una capa de TiO_x en contacto con el titanio metálico y de TiO_2 en contacto con el exterior. Esta película de óxido es lo suficientemente estable como para proteger al titanio metálico, por lo que se requiere una gran cantidad de energía, en este caso aportada de manera térmica, para destruir la pasividad que este óxido le confiere al elemento. Según la curva TG, a partir de los 700°C comienza a romperse la inercia química del titanio.

Dado que las muestras sintetizadas para el presente trabajo de tesis consistieron en láminas de titanio calentadas a 450, 600, 700, 750, 800 y 900°C, resulta de interés estudiar el incremento de óxido sobre el metal a las temperaturas indicadas, cuyos datos pueden observarse en la tabla 5.1. En la misma se observa el incremento porcentual de masa para cada temperatura. Puede observarse que a las temperaturas de 450 y 600°C no hay un incremento importante en la masa porcentual de la muestra, lo que implica la formación de una pequeña cantidad de óxido sobre el metal. A los 700°C comienza a observarse un marcado aumento en la masa, dado que se observa un incremento de aproximadamente el doble en la masa comparado con el dato obtenido a 600°C. Por otra parte, a 750°C se observa un aumento en la masa porcentual de la muestra de aproximadamente tres veces

respecto al obtenido a 600°C. A 800°C y 900°C la dependencia exponencial de la masa de la muestra en función de la temperatura resulta evidente.

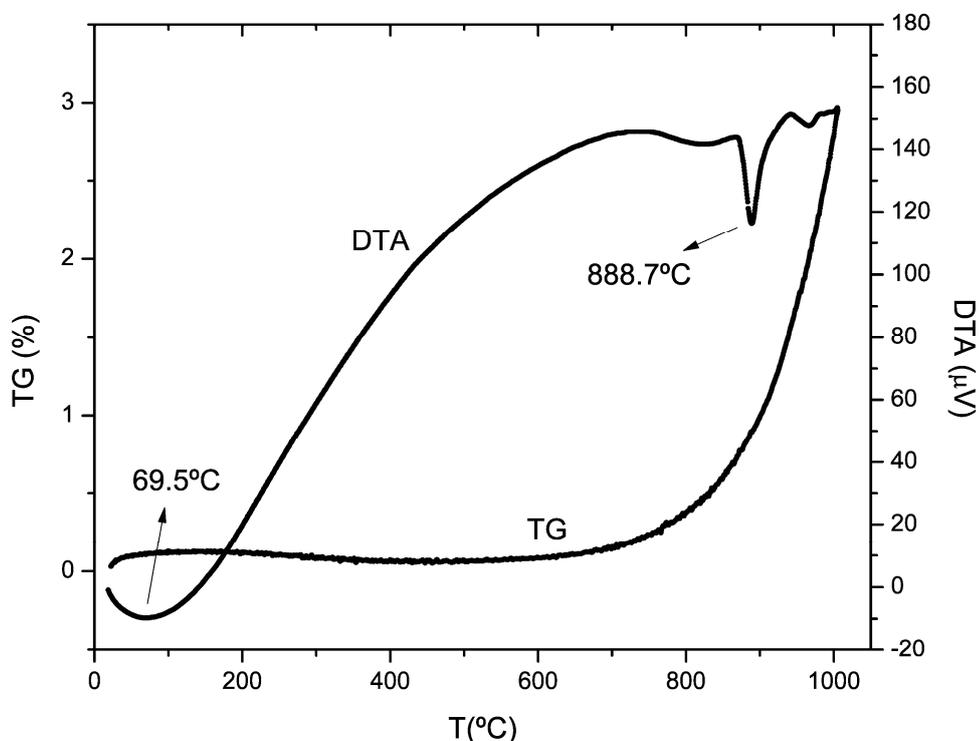


Figura 5.1: TG y DTA de una muestra de titanio.

Por otra parte, del análisis térmico diferencial (DTA) de la figura 5.1 se encuentra un mínimo a 69.5°C, por lo que el proceso que se da a lugar a esa temperatura es de carácter endotérmico. El fenómeno que ocurre a dicha temperatura y que es el responsable de la variación observada en la curva DTA, no puede atribuirse a un proceso de naturaleza química, dado que la temperatura a la que ocurre el proceso es muy pequeña. Es posible atribuir dicho fenómeno a un proceso donde las energías puestas en juego son de naturaleza física. Dado que el material solo se mantuvo en contacto con agua y aire, resulta probable que el mínimo se deba a la desorción de moléculas de agua o algún gas atmosférico adsorbidas sobre el mismo.

También se observa un proceso endotérmico a 888.7°C, el cual corresponde al cambio de fase hexagonal α Ti a cúbico β Ti [92,93].

Tabla 5.1: Incrementos porcentuales de masa en una muestra de titanio calentada a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Incremento de la masa (%)
450	0.0675
600	0.0862
700	0.1566
750	0.2339
800	0.3746
900	0.9919

5.2 Microscopias SEM

5.2.1 Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados hasta 900°C

En la figura 5.2 se observan imágenes SEM para los foto-electrodos “referencia” y aquellos sintetizados por oxidación térmica a 300, 450 y 600°C. En todos los casos la magnificación es de 10.000x.

Estas imágenes no evidencian cambios morfológicos apreciables de las distintas superficies a medida que aumenta la temperatura de oxidación de las láminas de titanio, solo se trata de superficies pulidas. Esta observación se encuentra de acuerdo con lo estudiado en la curva TG de la figura 5.1, donde se observó que hasta los 700°C tampoco se observan cambios apreciables en la masa de una muestra de titanio calentada. Es de esperar, si la muestra no sufre cambio químico alguno, que entonces no se deban encontrar grandes cambios estructurales.

En el foto-electrodo sintetizado a 450°C se observan rayas prácticamente paralelas entre si, debidas a una contaminación en la suspensión empleada para pulir el titanio.

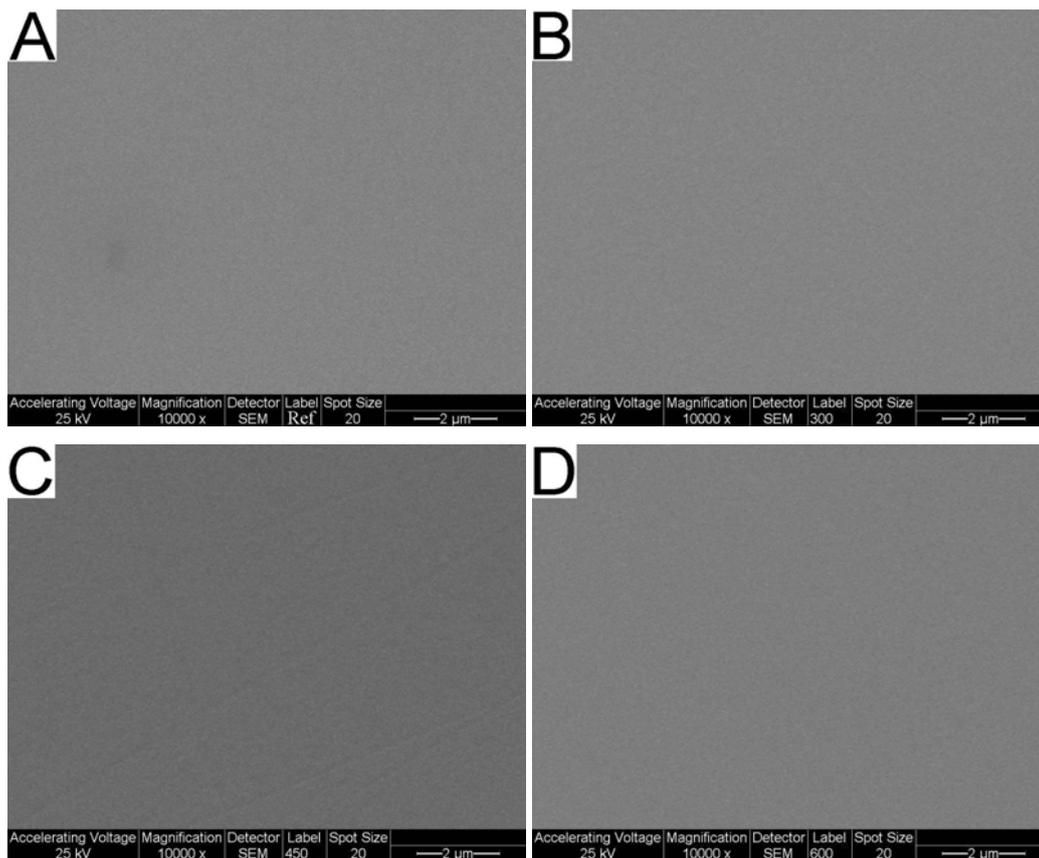


Figura 5.2: Imágenes SEM de foto-electrodos “referencia” (A) y los sintetizados a 300 (B), 450 (C) y 600°C (D).

A temperaturas mayores que 700°C se ha observado en la curva TG un marcado incremento en la cantidad de óxido sobre el titanio. La figura 5.3 contiene imágenes SEM para los foto-electrodos sintetizados a 750 y 900°C, donde comienza a observarse un cambio morfológico en la superficie de las muestras. Las imágenes A y B muestran la superficie de la muestra calentada hasta 750°C con diferentes resoluciones. La primera, con una magnificación de 3.000x, representa un panorama general de la superficie, donde puede observarse un tenue aumento de la rugosidad en comparación con las muestras tratadas a menores temperaturas. A 750°C comienzan a observarse grietas sobre la superficie del titanio. La foto B, con una magnificación de la misma magnitud que las imágenes de la figura 5.2 (10.000x), corresponde a un acercamiento a una de las grietas y permite apreciar una leve rugosidad en comparación con las imágenes SEM estudiadas en la figura 5.2.

Las imágenes C y D de la figura 5.3 corresponden al foto-electrodo sintetizado a 900°C. Puede observarse que el cambio morfológico sobre la superficie comienza a ser

más evidente, lo que se encuentra de acuerdo con la dependencia exponencial de la cantidad de óxido incrementada en el titanio respecto a la temperatura. La imagen C, con una magnificación de 3.000x, muestra un panorama general de la superficie de la lámina calentada hasta 900°C, donde ya se encuentra una importante rugosidad. La foto D, con una magnificación de 10.000x, sugiere que la superficie en este caso es relativamente homogénea, a diferencia de la tratada a 750°C donde se encontraban grietas con periodicidad. Ello puede explicarse de manera simple. A 750°C por algún motivo se forman grietas sobre la superficie, debidas posiblemente a cierta fatiga que producen las elevadas temperaturas. Cuando se lleva una lámina de titanio hasta 900°C, al pasar por los 750°C se generan grietas, pero todo rastro sobre la superficie es borrado al calentar hasta 900°C debido a la gran cantidad de óxido que creció sobre la superficie, mostrando un aspecto homogéneo.

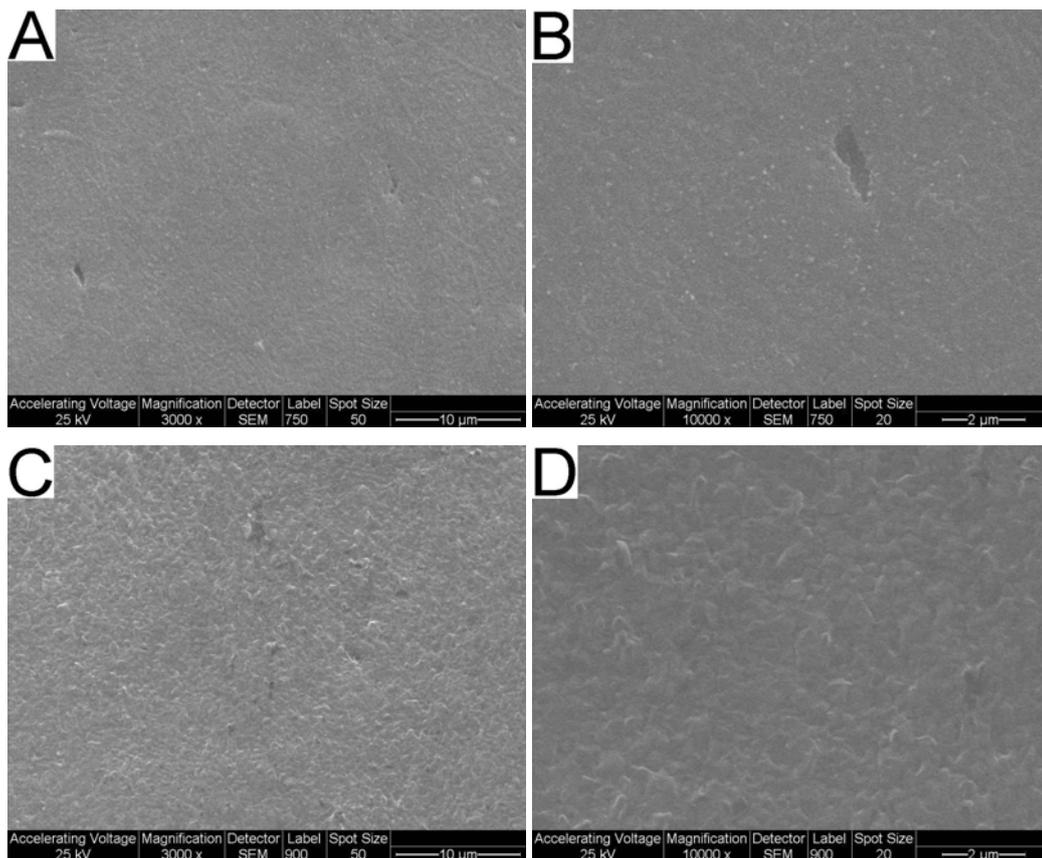


Figura 5.3: Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados a 750 (A y B) y 900°C (C y D).

5.2.2 Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados durante 30 y 60 minutos

En la figura 5.4 se observan fotografías SEM para los foto-electrodos sintetizados a 450°C durante 30 (A) y 60 minutos (B), y de los llevados hasta 600°C durante 30 (C) y 60 minutos (D). Todas ellas han sido obtenidas con una magnificación de 10.000x. Puede observarse que para la temperatura de 450°C no hay cambios morfológicos apreciables para ninguno de los dos tiempos a los que las láminas de titanio fueron sometidas a la mencionada temperatura. Ello indica que el tiempo de permanencia de una lámina de titanio a 450°C no influye notablemente en la morfología de su superficie. La lámina calentada a dicha temperatura durante 60 minutos contiene ciertos granos sobre su superficie, debidas por su textura a contaminación de partículas ajenas a la muestra.

Los foto-electrodos sintetizados a 600°C durante 30 y 60 minutos comienzan a mostrar cierto incremento en la rugosidad de su superficie a medida que aumenta el tiempo de exposición a dicha temperatura, exhibiendo la lámina calentada durante más tiempo un grado de porosidad aún mayor que el observado para la lámina llevada a 750°C y enfriada inmediatamente. De todas maneras los poros que exhibe el foto-electrodo llevado a 600°C durante 60 minutos no resultan tan grandes como los encontrados en la lámina de titanio calentada hasta 750°C. Esta información sugiere que a 600°C el titanio sufre una tenue oxidación a medida que aumenta el tiempo de permanencia del metal en la mufla a seiscientos grados centígrados.

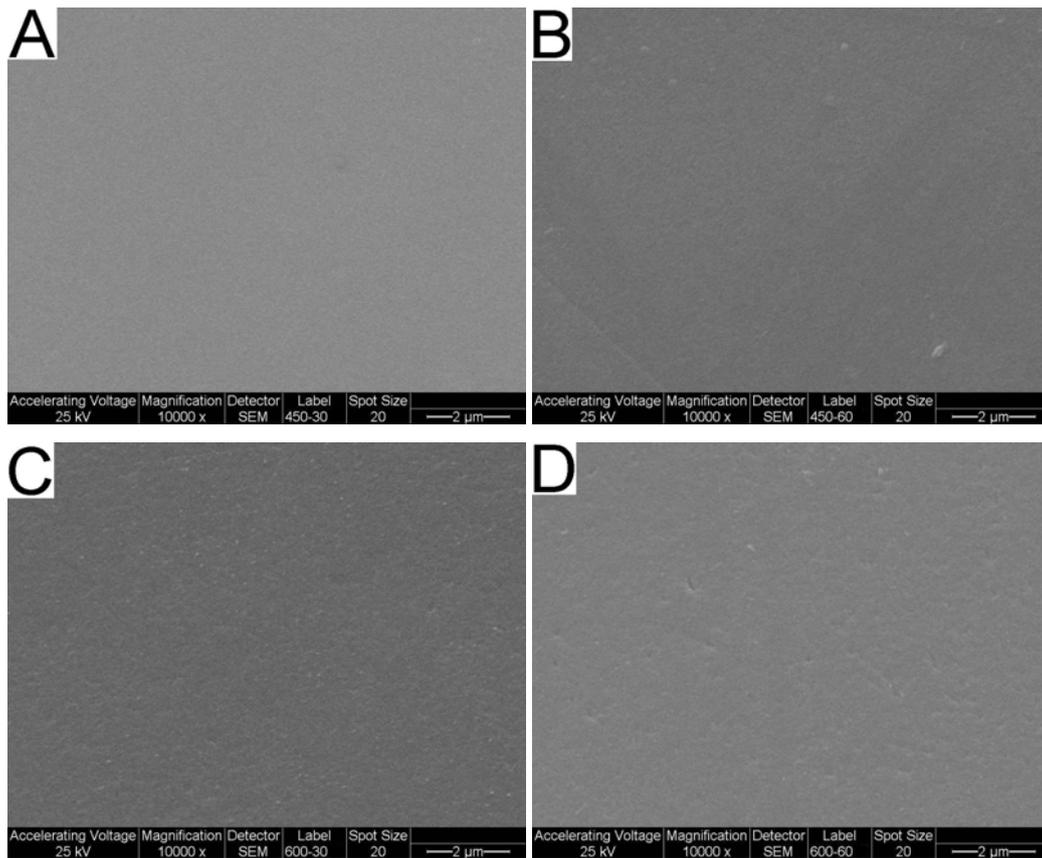


Figura 5.4: Imágenes SEM de foto-electrodos sintetizados a 450°C y 600°C durante 30 y 60 minutos.

En la figura 5.5 se observan las superficies de los foto-electrodos sintetizados a 750°C durante 30 (A y B) y 60 minutos (C y D) con diferentes resoluciones. En ambos casos se observa que el cambio en la rugosidad de la superficie es considerablemente más importante que el caso de una lámina llevada a 750°C y enfriada rápidamente. En estos casos el grado de rugosidad recuerda a las imágenes tomadas de la lámina llevada a 900°C.

Resulta importante destacar que el cambio observado en la morfología de la superficie aumenta notablemente a medida que incrementa la temperatura de permanencia de la lámina de titanio a 750°C. Ello sugiere que el crecimiento de óxido en el tiempo es importante a esta temperatura.

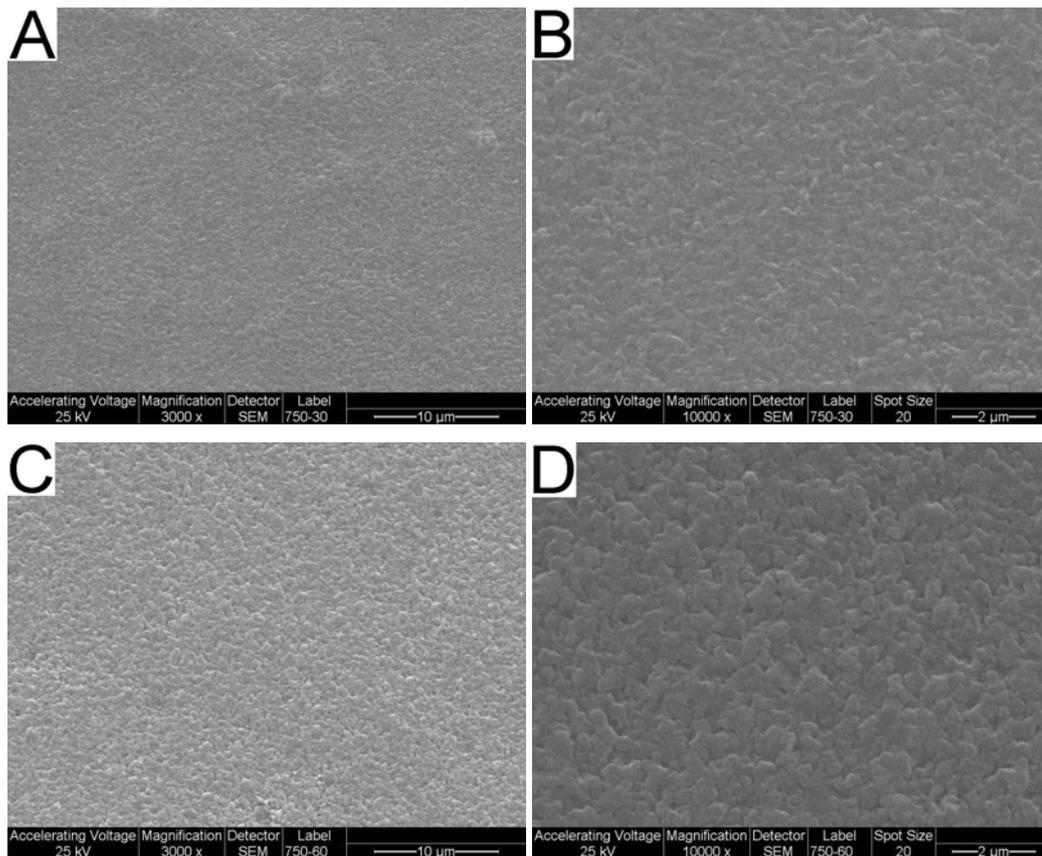


Figura 5.5: Imágenes SEM de foto-electrodos oxidados a 750°C durante 30 y 60 minutos.

La información analizada y estudiada hasta el momento en el presente capítulo indica que la cantidad de óxido y la morfología de la superficie de un determinado foto-electrodo sintetizado por oxidación térmica dependen fuertemente de la temperatura alcanzada durante el proceso de oxidación. El tiempo de permanencia a una temperatura dada implica importantes cambios superficiales cuando las láminas se calientan a 750°C, y en menor medida a 600°C.

5.2.3 Imágenes SEM del foto-electrodo nanoparticulado y oxidado a 750°C

En la figura 5.6 se observan imágenes SEM tomadas a una lámina de titanio a la cual se le sintetizaron electroquímicamente nanopartículas de TiO₂ sobre su superficie y luego fue oxidada a 750°C y enfriada inmediatamente.

Cuando las imágenes de la figura 5.6 son comparadas con las imágenes A y B de la figura 5.3, se concluye que el tratamiento de síntesis de nanoestructuras de óxido de titanio conlleva a una situación morfológica completamente diferente que el observado con el

solo calentamiento de la lámina de titanio a 750°C y enfriada inmediatamente. Antes solo se observaban pequeñas grietas sobre la superficie de la lámina. Ahora se observan “cáscaras”, muchas de las cuales se encuentran rotas. Se observa que parte del material que conformaba las “cáscaras” ahora reposan sobre la superficie de la muestra. La imagen A, con una magnificación de 300x, corresponde a un panorama muy general de la superficie en estudio. En la misma pueden observarse zonas con una gran concentración de “cáscaras” y otras zonas que recuerdan a la lámina de titanio pulida y llevada hasta 750°C. El resto de las imágenes, con una magnificación de 3.000x, representan un acercamiento a distintas grietas y permiten apreciar con mayor nitidez fragmentos que se han desprendido de las “cáscaras” y la forma en que la superficie se ha levantado en ciertas regiones.

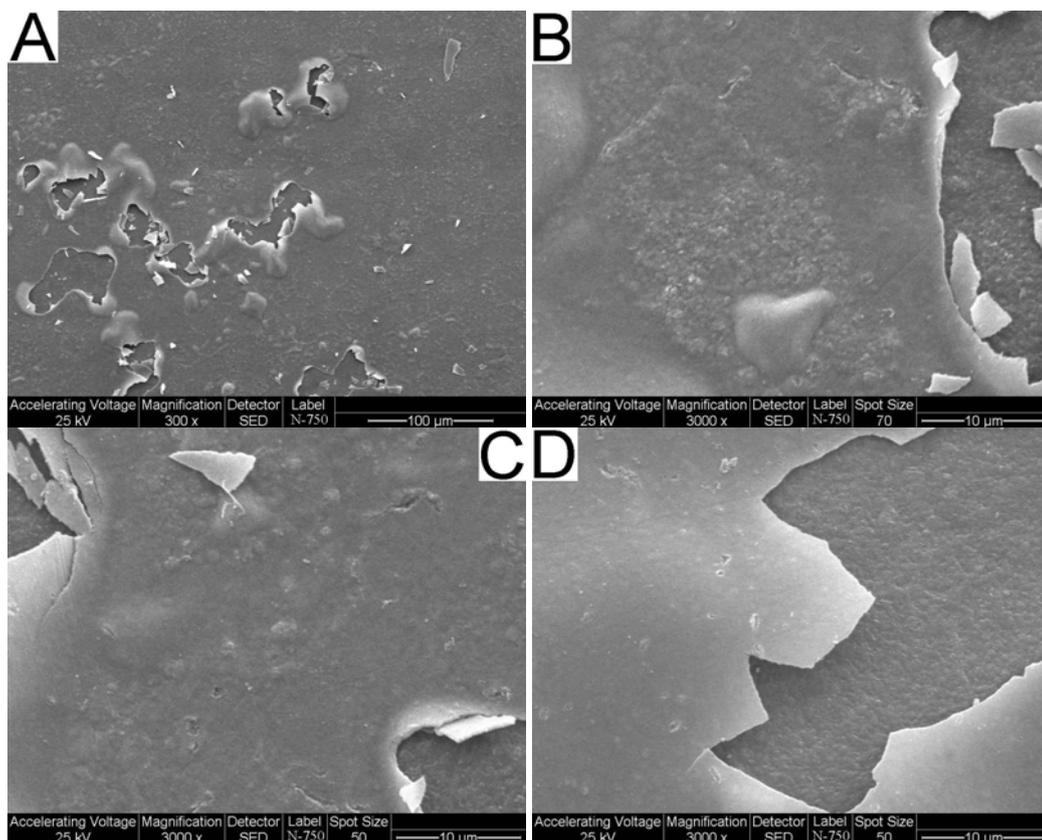


Figura 5.6: Imágenes SEM del foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C.

La figura 5.7 muestra imágenes de alta resolución de una lámina de titanio con nanoestructuras de TiO_2 sobre su superficie (arriba) y la lámina ya estudiada en la figura 5.6 (abajo), la cual había sido oxidada a 750°C .

Las magnificaciones empleadas en la figura 5.7, que van de los 80.000x a los 160.000x, permiten distinguir diminutas aglomeraciones esféricas, que corresponden a las nanopartículas de óxido de titanio. En ambos casos se observa que la superficie se encuentra completamente cubierta por las mencionadas aglomeraciones, aunque en el caso de la lámina con nanopartículas oxidada a 750°C , las nanoesferas parecen encontrarse “aplanadas”, lo que evidentemente es consecuencia de llevar el material nanoestructurado a elevadas temperaturas.

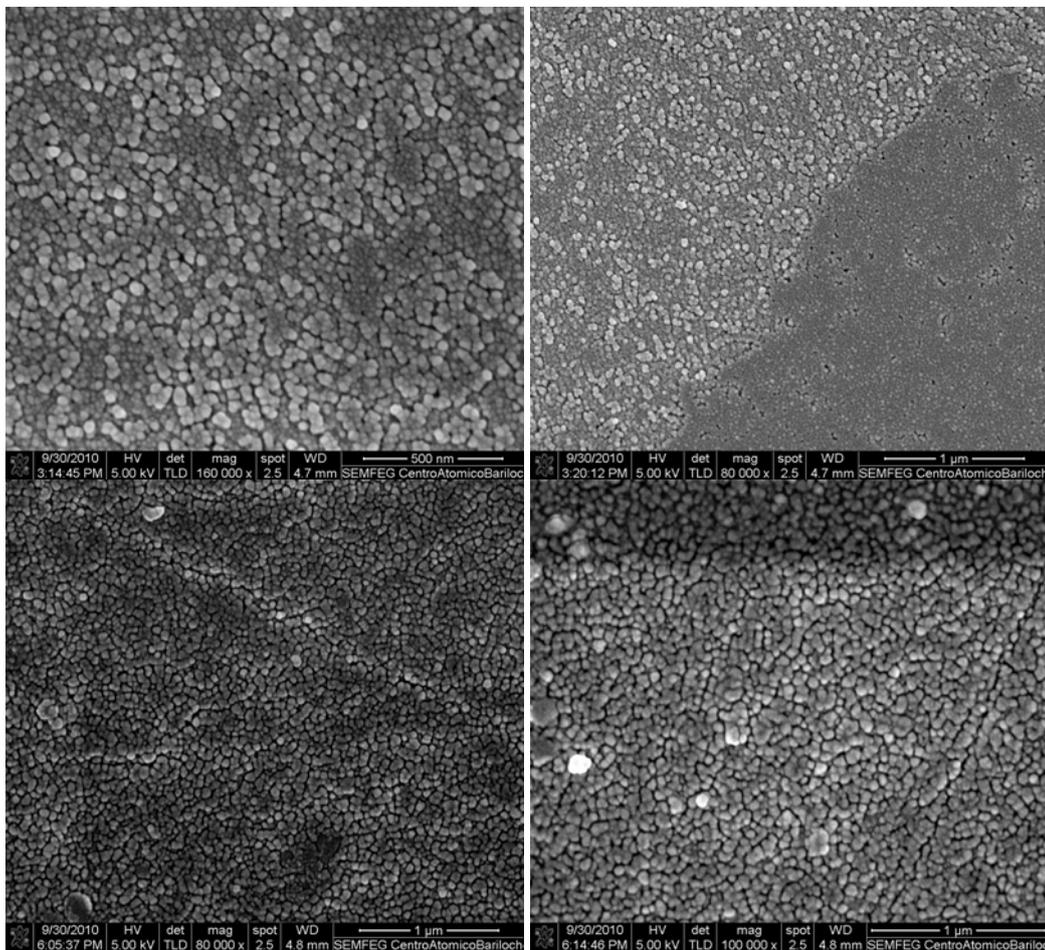


Figura 5.7: Imágenes SEM de una lámina de titanio con nanopartículas de TiO_2 sobre su superficie (arriba) y foto-electrodo nanoestructurado y oxidado a 750°C (abajo).

En la figura 5.8 se observan imágenes SEM de elevada magnificación para una lámina de titanio a la cual se le han sintetizado electroquímicamente nanoestructuras sobre su superficie, se ha oxidado a 750°C y se ha empleado durante los experimentos expuestos en el capítulo anterior, por lo que corresponde a un foto-electrodo usado. Por comparación con las imágenes de la figura 5.7, se observa que como consecuencia de someter el foto-electrodo a diferentes ensayos electroquímicos y foto-electroquímicos las nanoesferas han crecido en tamaño y se han “aplanado” aún más. Ello se encuentra de acuerdo con la observación de que el foto-electrodo nanoestructurado no resultó estable en las condiciones experimentales empleadas para su estudio en el capítulo anterior. Debido a los estudios electroquímicos y foto-electroquímicos el material ha sufrido marcados cambios estructurales.

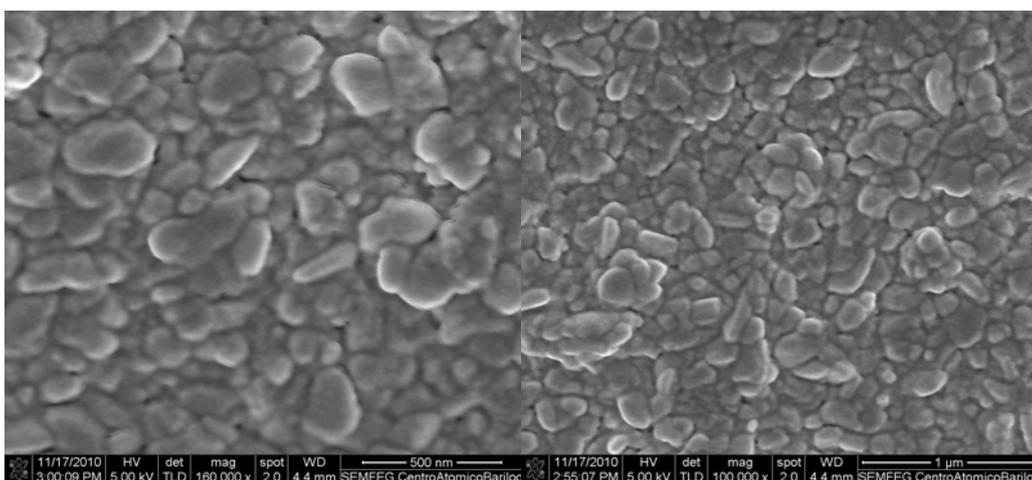


Figura 5.8: Imágenes SEM del foto-electrodo nanoestructurado oxidado a 750°C y empleado en ensayos electroquímicos y foto-electroquímicos.

5.3 Difracción de rayos X

De las figuras 5.9 a 5.11 pueden observarse los resultados del análisis de rayos X sobre distintos foto-electrodos. En las medidas realizadas sobre la “referencia” solo se distinguen picos relacionados con el titanio metálico. Lo mismo sucede para las láminas oxidadas a 450 y 600°C. Ello se debe a que la cantidad de óxido de titanio sobre las placas del mismo elemento es tan pequeño que con la técnica no es posible detectar presencia alguna de TiO₂. Para los foto-electrodos sintetizados a 750 y 900°C se encuentra una gran

variedad de picos que evidencian el crecimiento de óxido sobre el titanio a elevadas temperaturas, preferentemente bajo la variedad cristalina rutilo. En estas muestras, también se continúa observando picos atribuibles a titanio metálico, aunque la cantidad de picos correspondientes al elemento disminuye de ocho en la lámina oxidada térmicamente a 750°C a seis para la lámina oxidada a 900°C, lo que se encuentra de acuerdo con el hecho de que el crecimiento del óxido aumenta considerablemente cuando aumenta la temperatura de oxidación.

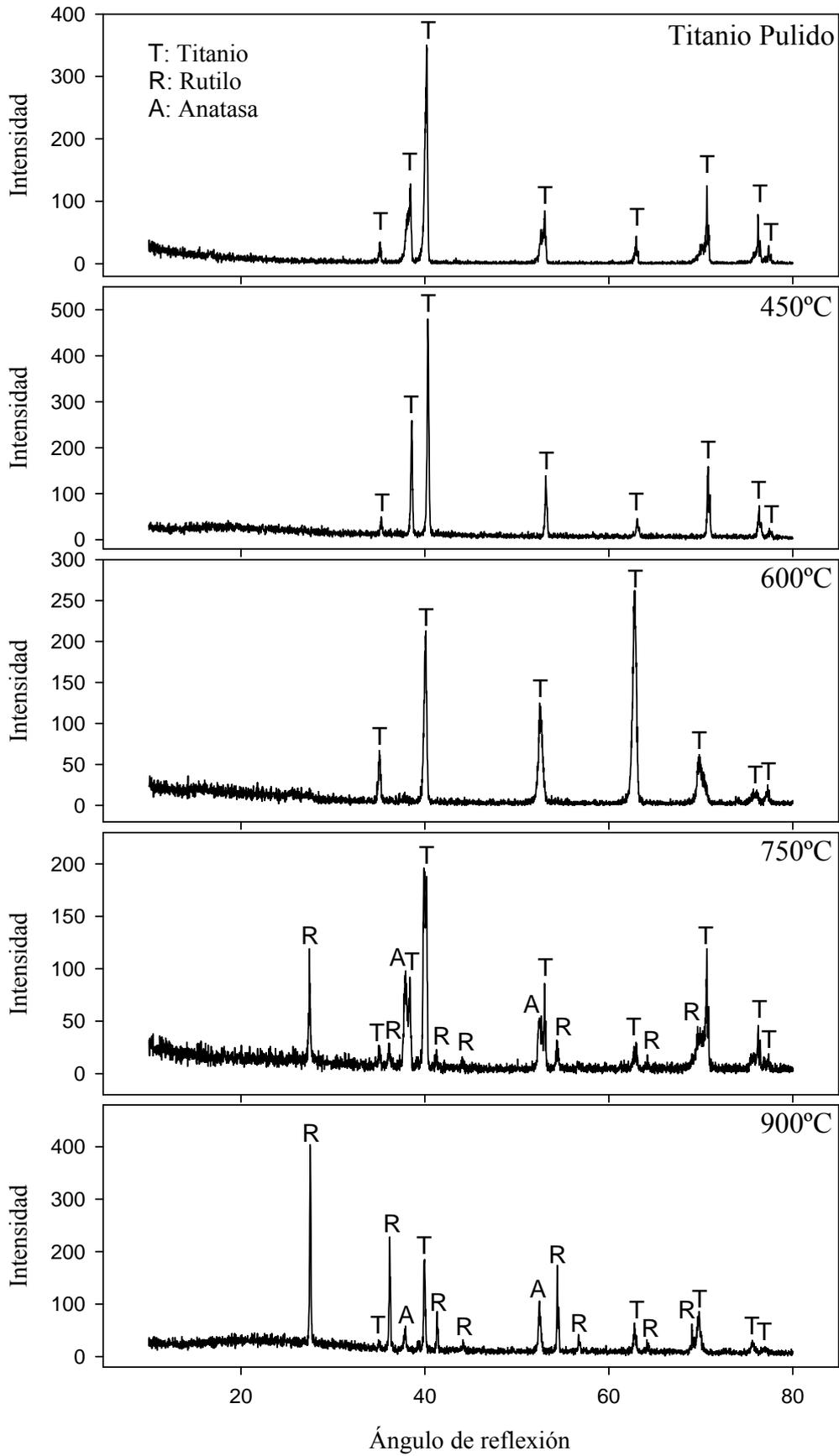


Figura 5.9: XRD de los foto-electrodos “referencia” y aquellos sintetizados a 450, 600, 750 y 900°C.

En la figura 5.10 se observan los resultados XRD para los foto-electrodos sintetizados a 450 y 600°C durante 30 y 60 minutos. La técnica no permite detectar la presencia de óxido para las muestras oxidadas a 450°C, con lo que la cantidad de TiO₂ sobre las mismas debe ser pequeña. Para el caso de las láminas sintetizadas a 600°C comienza a observarse presencia de óxido en su variedad cristalina anatasa y rutilo, siendo la cantidad de óxido importante para la muestra oxidada durante 60 minutos. Este resultado apoya la conjetura expuesta en la sección 5.2.2, donde se sugirió que a 600°C se debía generar óxido a medida que se incrementaba el tiempo de exposición del titanio a dicha temperatura.

En la figura 5.11 se observan los resultados XRD para los foto-electrodos sintetizados a 750°C durante 30 y 60 minutos y para el foto-electrodo nanoestructurado y su análogo oxidado a 750°C. Comparando los dos primeros diagramas de esta figura con la del foto-electrodo sintetizado a 750°C de la figura 5.9 es posible concluir que hay un incremento en la cantidad de óxido en la superficie del titanio a medida que aumenta el tiempo de oxidación, aunque continúan observándose picos correspondientes a titanio metálico cuando el elemento se oxida a 750°C durante 30 y 60 minutos. En el caso de la lámina con TiO₂ nanoestructurado sin tratamiento térmico, solo se observa la presencia de titanio metálico, pero se encuentran picos atribuibles a la presencia de rutilo sobre el material cuando el mismo es oxidado a 750°C. La falta de TiO₂ en el foto-electrodo nanoestructurado fue lo que motivó a oxidar el material a 750°C para poder llevar a cabo con el mismo los estudios expuestos en el capítulo anterior.

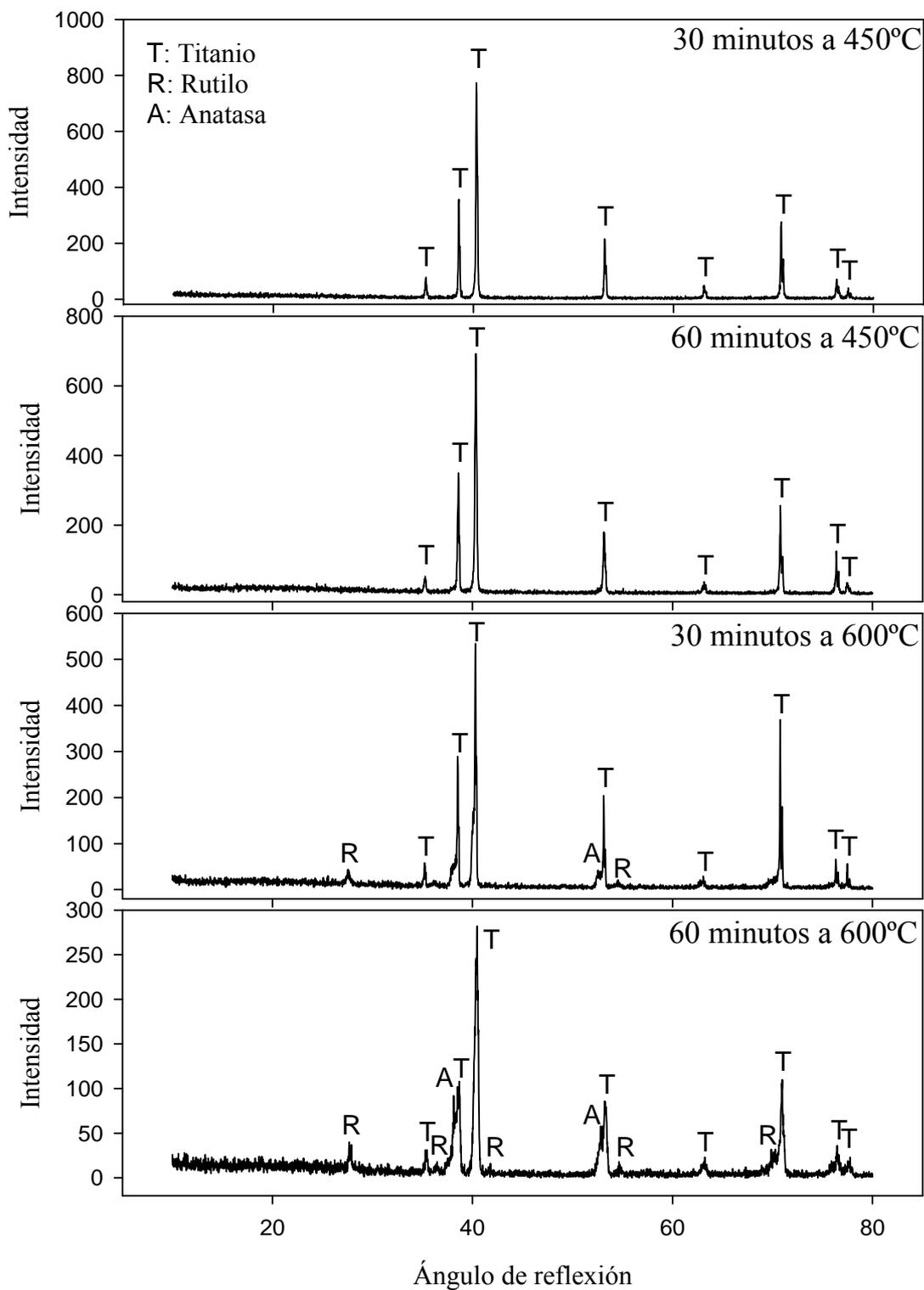


Figura 5.10: XRD de los foto-electrodos sintetizadas a 450 y 600°C durante 30 y 60 minutos.

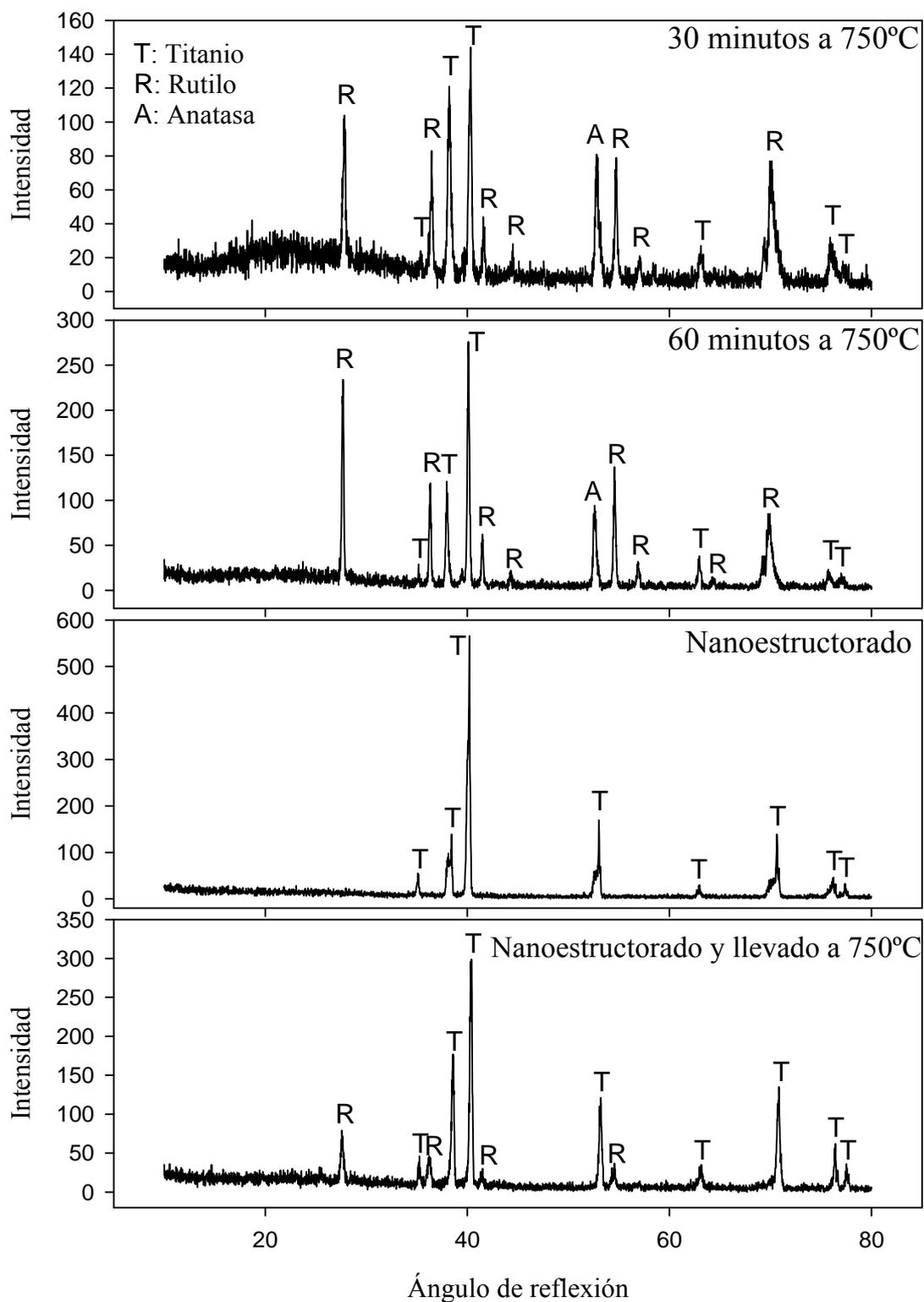


Figura 5.11: XRD de los foto-electrodos sintetizados a 750°C durante 30 y 60 minutos y del foto-electrodo nanoestructurado y nanoestructurado y oxidado a 750°C.

5.4 Conclusiones del capítulo V

- * El foto-electrodo “referencia”, los sintetizados a 450°C a distintos tiempos y el sintetizado a 600°C contienen sobre su superficie muy poca cantidad de óxido.
- * A partir de los 700°C, comienza a oxidarse el titanio de manera apreciable, asumiendo un carácter exponencial la dependencia del aumento en masa del elemento respecto a la temperatura.
- * Como consecuencia de ello, hasta 750°C no se observan cambios morfológicos en las superficies de los foto-electrodos. A partir de dicha temperatura, el crecimiento de óxido es lo suficientemente importante como para hacer de las superficies una masa homogénea de óxido.
- * A 750°C el titanio se oxida con facilidad a medida que transcurre el tiempo. Este fenómeno es menos importante a 600°C y no se ha podido detectar a 450°C (teniendo en cuenta una hora de oxidación).
- * La síntesis de nanopartículas de TiO₂ a partir de la metodología de síntesis adoptada en este trabajo de tesis, conlleva a la formación de nanogranos de óxido de titanio diseminados homogéneamente sobre la superficie del foto-electrodo. Estos granos no conservan su aspecto luego de llevar el material a 750°C. Tampoco lo hacen al someter al foto-electrodo a experimentos electroquímicos y foto-electroquímicos.
- * La fase cristalina predominante a elevadas temperaturas es el rutilo.

Capítulo VI: Conclusiones generales

Con la información expuesta y analizada en el presente trabajo de tesis es posible establecer las siguientes conclusiones.

* La oxidación térmica de láminas de titanio pulidas conduce a cambios estructurales sobre la superficie del elemento, los cuales dependen de la temperatura alcanzada y el tiempo de permanencia en la misma. El material semiconductor de los foto-electrodos resultantes, el TiO_2 , se presenta en las variedades cristalinas anatasa y rutilo, con preferencia de la última.

* Todos los foto-electrodos sintetizados por oxidación térmica han demostrado cierto grado de respuesta cuando los mismos son sometidos a irradiación empleando una lámpara visible comercial.

* Para obtener un foto-electrodo estable a base de TiO_2 como material semiconductor por oxidación térmica de titanio en mufla, es necesario oxidar el metal hasta una temperatura comprendida en el rango de 450 a 800°C, enfriando inmediatamente alcanzada la temperatura deseada (quenching térmico). A la temperatura de 750°C, hasta con una hora de oxidación se continúa obteniendo un material estable.

* Al oxidar los materiales desde 450 hasta 750°C, mejora la sensibilidad de los mismos ante la presencia de radiación. Dado que dentro del mismo rango el número de portadores de carga tiende a disminuir, dicho parámetro no se encuentra limitando la eficiencia de los foto-electrodos, por lo menos hasta los 750°C.

* El procedimiento empleado para impregnar determinados foto-electrodos con ftalocianinas no ha resultado efectivo. Tampoco lo ha sido la metodología utilizada para sintetizar foto-electrodos nanoestructurados.

* La cantidad de óxido sobre el titanio depende marcadamente de la temperatura alcanzada durante la oxidación térmica. La “referencia”, todos los foto-electrodos sintetizado a 450°C y el sintetizado a 600°C contienen sobre su superficie muy poca cantidad de óxido. A partir de los 700°C el crecimiento de óxido depende exponencialmente con la temperatura. Esta información permite explicar los comportamientos observados:

- La cantidad de óxido sobre los foto-electrodos “referencia” y el sintetizado a 300°C no es suficiente para proteger al metal de la solución empleada para los experimentos. De allí la inestabilidad encontrada para estos materiales.

- Se ha observado que la sensibilidad de los foto-electrodos aumenta hasta 750°C y disminuye notablemente a 800 y 900°C. Ello sugiere que a menores temperaturas que 750°C, la cantidad de material foto-activo (TiO₂) es pequeña, lo que conduce a una menor sensibilidad ante la presencia de radiación, ya que no se dispone de material suficiente para absorber y convertir la radiación solar en energía química. A 800 y 900°C, la cantidad de óxido es tal que su resistencia limita la cantidad de corriente que puede circular a través de los foto-electrodos.

- Los foto-electrodos sintetizados a 450 y 600°C contienen sobre sus respectivas superficies muy poco TiO₂, lo que limita la corriente que los mismos pueden entregar. Por otro lado, una hora de oxidación produce demasiada cantidad de óxido, lo que nuevamente limita la corriente que puede circular por los mismos. Media hora de oxidación conlleva a una cantidad de óxido óptima en ambos casos.

- A la temperatura de oxidación de 750°C, a medida que aumenta el tiempo de oxidación disminuye el rendimiento del material ante la radiación. Ello puede explicarse por el importante crecimiento de óxido sobre el titanio a 750°C, ya que la resistencia del óxido formado al exponer el material por tiempos prolongados a dicha temperatura limita la corriente que circula por el foto-electrodo.

* La mejor respuesta ante la presencia de radiación ha sido obtenida con el foto-electrodo sintetizado a 750°C. Ello puede atribuirse a que dicho procedimiento conlleva a un material con una cantidad de óxido y una resistencia a la transferencia de carga óptimas, sumado al elevado valor del “*flat band potential*” encontrado en este caso.

Por último, para que un determinado foto-electrodo pueda ser empleado en una celda solar foto-electroquímica con objeto de almacenar hidrógeno a partir de agua y radiación solar, además de tratarse de un material estable, debe incrementarse notablemente la eficiencia del mismo. En principio, podría partirse de un foto-electrodo de titanio sintetizado por oxidación térmica a la temperatura óptima de 750°C, dado que en materia de estabilidad ha resultado adecuado. Una vez sintetizado, debe estudiarse la posibilidad de incrementar su eficiencia. Una metodología a desarrollar podría ser la incorporación de átomos de determinados elementos al TiO₂, a modo de dopar el material. De todas maneras ello no asegura que el foto-electrodo continúe exhibiendo muy buena estabilidad.

Publicaciones y comunicaciones derivadas del presente trabajo de tesis

El presente trabajo de tesis dio lugar a un trabajo de publicación y tres comunicaciones.

* “Study of a photostable thin films of TiO₂ on titanium”. M.M. Pedemonte, A. Visintin, A.L. Capparelli. International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010), pp. 6069-6073.

* 60 aniversario de actividades en el campo de la fisicoquímica en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, 1948-2008). “Fronteras en fisicoquímica, un enfoque interdisciplinario”. Del 24 al 28 de noviembre de 2008 en INIFTA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

“Foto-generación de Hidrógeno Empleando Titanio y sus Óxidos: Estudio sobre la Fotoquímica del Titanio Asociado a la Generación de Hidrógeno”.

M.M. Pedemonte, A. Visintin, A. Capparelli.

* Tercer congreso Nacional y segundo Iberoamericano de Hidrógeno y fuentes sustentables de Energía” HYFUSEN 2009. Del 8 al 12 de Junio de 2009, Provincia de San Juan, Argentina.

“Foto-generación de hidrógeno por películas de óxido de Titanio activadas térmicamente”.

M.M. Pedemonte, A. Visintin, A. Capparelli.

* XXVIII Congreso Argentino de Química. 4° Workshop de Química Medicinal. Celebrado del 13 al 16 de septiembre de 2010 en la Universidad Nacional de Lanús, Provincia de Buenos Aires.

“Estudios de impedancia espectroscópica sobre películas delgadas de TiO₂ soportadas sobre Ti⁰ en condiciones de oscuridad e iluminación”.

Pedemonte, L.M. Gassa, A.L. Capparelli.

Referencias

- [1] Caratoli, L. (2010). Informe: Evolución de las reservas de hidrocarburos en Argentina en la década de 2000. Instituto Argentino de la energía “General Mosconi”.
- [2] La caída en las reservas de hidrocarburos en Argentina. (2009). Instituto Argentino de la energía “General Mosconi”.
- [3] Marxa, G., Miskolcib, F. (1981). The CO₂ greenhouse effect and the thermal history of the atmosphere. *Advances in space research* (14), 5-18.
- [4] López, L., Lo Mónaco, S. (2004). Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. *Fuel*, 83, 365-374.
- [5] Labandeira-Villot, X. (1996). Market instruments and the control of acid rain damage. *Energy policy* 24, 841-854.
- [6] Smith, S.J., Pitcher, H., Wigley, T.M.L. (2001). Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Global and planetary change* 29, 99-119.
- [7] Schiermeier, Q., Tollefson, J., Scully, T., Witze, A., Morton, O. (2008). Electricity without carbon. *Nature* 454, 816-823.
- [8] Bockris, J.O`M. (1999). Hydrogen economy in the future. *International journal of hydrogen energy* 24, 1-15.
- [9] <http://www.ambiente.gob.ar/?idarticulo=1265>
- [10] <http://www.h2truncado.com.ar/esp/planta.htm>
- [11] Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature* 414, 338-344.
- [12] Halme, J. (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, in department of engineering physics and mathematics. Helsinki university of technology. p. 115.
- [13] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C. (2002). Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. *Materials-related aspects. International journal of hydrogen energy* 27, 991-1022.
- [14] Murphy, A.B., Barnes, P.R.F., Randeniya, L.K., Plumb, I.C., Grey, I.E., Horne, M.D., Glasscock, J.A. (2006). Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *International journal of hydrogen energy* 31, 1999-2017.
- [15] Goetzberger, A., Hebling, C. (2000). Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar energy materials and solar cells* 62, 1-19.

- [16] Lindley, D. (2010). The energy storage problem. *Nature* 463, 18-20.
- [17] Andújar, J.M., Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and sustainable energy reviews* 13, 2309-2322.
- [18] Steele B.C.H., Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414, 345-352.
- [19] Fujishima, A., Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37-38.
- [20] Fujishima, A., Honda, K. (1971). Electrochemical evidence for the mechanism of the primary stage of photosynthesis. *Bulletin of the chemical society of Japan* 44, 1148-1150.
- [21] Semiconductor electrodes. Edited by Finklea, H.O. Elsevier, Amsterdam (1988) xxii, 520 pp. – ISBN 0-444-42926-3.
- [22] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology* 1-21.
- [23] Nowotny, J., Sorrell, C.C., Bak, T., Sheppard, L.R. (2005). Solar-hydrogen: Unresolved problems in solid-state science. *Solar energy* 78, 593-602.
- [24] Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A., Zakrzewska, K. (2008). Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. *Journal of power sources* 181, 46-55.
- [25] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D.A. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International journal of hydrogen energy* 32, 2664-2672.
- [26] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. (2007). Titanium dioxide for solar-hydrogen I. Functional properties. *International journal of hydrogen energy* 32, 2609-2629.
- [27] Pouilleau, J., Devilliers, D., Garrido, F., Durand-Vidal, S., Mahé, E. (1997). Structure and composition of passive titanium oxide films. *Materials science and engineering B47*, 235-243.
- [28] Figgemeier, E., Hagfeldt, A. (2004). Are dye-sensitized nano-structured solar cells stable? An overview of device testing and component analyses. *International journal of photoenergy* 06, 127-140.
- [29] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. (2007). Titanium dioxide for solar-hydrogen II. Defect chemistry. *International journal of hydrogen energy* 32, 2630-2643.

- [30] Takabayashi, S., Nakamura, R., Nakato, Y. (2004). A nono-modified Si/TiO₂ composite electrode for efficient solar water splitting. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 166, 107-113.
- [31] Mishra, P.R., Shukla, P.K., Singh, A.K., Srivastava, O.N. (2003). Investigation and optimization of nanostructured TiO₂ photoelectrode in regard to hydrogen production through photoelectrochemical process. *International journal of hydrogen energy* 28, 1089-1094.
- [32] Lindström, H., Magnusson, E., Holmberg, A., Södergren, S., Lindquist S.-E., Hagfeldt, A. (2002). *Solar energy materials and solar cells* 73, 91-101.
- [33] Okuya, M., Nakade, K., Kaneko, S. (2002). Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells* 70, 425-345.
- [34] Bouclé, J., Chyla, S., Shaffer, M.S.P., Durrant, J.R., Bradley, D.D.C., Nelson, J. (2008). Hybrid solar cells from a blend of poly(3-hexylthiophene) and ligand-capped TiO₂ nanorods. *Advanced functional materials* 18, 622-633.
- [35] Sreethawong, T., Yoshikawa, S. (2002). Enhanced photocatalytic hydrogen evolution over Pt supported on mesoporous TiO₂ prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International journal of hydrogen energy* 31, 786-796.
- [36] Angelomé, P.C., Andrini, L., Calvo, M.E., Requejo, F.G., Bilmes, S.A., Soler-Illia, G.J.A.A. (2007). Mesoporous anatase TiO₂ films: use of Ti K XANES for the quantification of the nanocrystalline character and substrate effects in the photocatalysis behavior. *J. Phys. Chem. C* 111, 10886-10893.
- [37] Shaban, Y.A., Khan, S.U.M. (2008). Visible light active carbon modified n-TiO₂ for efficient hydrogen production by photoelectrochemical splitting of water. *International journal of hydrogen energy* 33, 1118-1126.
- [38] Lin, H., Kozuka, H., Yoko, T. (1998). Preparation of TiO₂ films on self-assembled monolayers by sol-gel method. *Thin solid films* 315, 111-117.
- [39] Sreethawong, T., Suzuki, Y., Yoshikawa, S. (2005). Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO₂ supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template. *International journal of hydrogen energy* 30, 1053-1062.
- [40] Pedemonte, M.M., Visintin, A., Capparelli, A.L. (2010). Study of a photostable thin films of TiO₂ on titanium. *International journal of hydrogen energy* 35, 6069-6073.

- [41] Murphy, A.B., Barnes, P.R.F., Randeniya, L.K., Plumb, I.C., Grey, I.E., Horne, M.D., Glasscock, J.A. (2006). Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. *International journal of hydrogen energy* 31, 1999-2017.
- [42] Shaban, Y.A., Khan, S.U.M. (2010). Efficient photoelectrochemical splitting of water to H₂ and O₂ at nanocrystalline carbon modified (CM)-n-TiO₂ thin films. *Solid state phenomena* 162, 179-201.
- [43] Choi, Y.K., Choi, Q.W., Chjo, K.H., Jeon, S.W. (1995). Electrical properties of TiO_{2-x} thin films by thermal oxidation. *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 16, No. 8, 709-715.
- [44] Fuke, N., Fukui, A., Islam, A., Komiyama, R., Yamanaka, R., Harima, H., Han, L. (2009). Influence of TiO₂/electrode interface on electron transport properties in back contact dye-sensitized solar cells. *Solar energy materials and solar cells* 93, 720-724.
- [45] Abou-Helal, M.O., Seeber, W.T. (2002). Preparation of TiO₂ thin films by spray pyrolysis to be used as a photocatalyst. *Applied surface science* 195, 53-62.
- [46] Hepel, M., Kumarihamy, I.D. (2007). Nanocrystalline structure and nanopore formation in modified thermal TiO₂ films. *International journal of hydrogen energy* 32, 2693-2702.
- [47] Kim, E.Y., Park, J.H., Han, G.Y. (2008). Design of TiO₂ nanotube array-based water-splitting reactor for hydrogen generation. *Journal of power sources* 184, 284-287.
- [48] Shankar, K., Bandara, J., Paulose, M., Wietasch, H., Varghese, O.K., Mor, G.K., LaTempa, T.J., Thelakkat, M., Grimes, C.A. (2008). Highly efficient solar cells using TiO₂ nanotube arrays sensitized with a donor-antenna dye. *Nano letters* vol. 6, No. 6, 1654-1659.
- [49] Lu, H.F., Li, F., Liu, G., Chen Z.-G., Wang, D.-W., Fang, H.-T., Lu, G.Q., Jiang, Z.H., Cheng, H.-M. (2008). Amorphous TiO₂ nanotube arrays for low-temperature oxygen sensors. *Nanotechnology* 19, 1-7.
- [50] Hokkanen, B., Funk, S., Burghaus, U., Ghicov, A., Schmuki, P. (2007). Adsorption kinetics of alkanes on TiO₂ nanotubes array – structure-activity relationship. *Surface science* 601, 4620-4628.
- [51] Mura, F., Masci, A., Pasquali, M., Pozio, A. (2009). Effect of a galvanostatic treatment on the preparation of highly ordered TiO₂ nanotubes. *Electrochimica Acta* 54, 3794-3798.
- [52] Joo, S., Muto, I., Hara, N. (2008). In situ ellipsometric analysis of growth processes of anodic TiO₂ nanotube films. *Journal of the electrochemical society* 155, C154-C161.

- [53] Raja, K.S., Misra, M., Mahajan, V.K., Gandhi, T., Pillai, P., Mohapatra, S.K. (2006). Photo-electrochemical hydrogen generation using band-gap modified nanotubular titanium oxide in solar light. *Journal of Power Sources* 161, 1450-1457.
- [54] Lee, W.-J., Alhosan, M., Yohe, S.L., Macy, N.L., Smyrl, W.H. (2008). Synthesis of Pt/TiO₂ nanotube catalysts for cathodic oxygen reduction. *Journal of the electrochemical society* 155 (9), B915-B920.
- [55] Chanmanee, W., Watcharenwong, A., Chenthamarakshan, C.R., Kajitvichyanukul, P., R. de Tacconi, N., Rajeshwar, K. (2007). Titania nanotubes from pulse anodization of titanium foils. *Electrochemistry communications* 9, 2145-2149.
- [56] Paulose, M., Mor, G.K., Varghese, O.K., Shankar, K., Grimes, C.A. (2006). Visible light photoelectrochemical and water-photoelectrolysis properties of titania nanotube arrays. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 178, 8-15.
- [57] Spagnol, V., Sutter, E., Debiemme-Chouvy, C., Cachet, H., Baroux, B. (2009). EIS study of photo-induced modifications of nano-columnar TiO₂ films. *Electrochimica Acta* 54, 1228-1232.
- [58] Nowotny, J., Bak, T., Nowotny, M.K., Sheppard, L.R. (2007). Titanium dioxide for solar-hydrogen III: Kinetic effects at elevated temperatures. *International journal of hydrogen energy* 32, 2644-2650.
- [59] Lee, K.-S., Park, I.-S. (2003). Anatase-phase titanium oxide by low temperature oxidation of metallic Ti thin film. *Scripta materialia* 48, 659-663.
- [60] Ge, L., Xu, M., Fang, H. (2007). Fabrication, characterization and photocatalytic activities of TiO₂ thin films from autoclaved-sol. *Thin solid films* 515, 3414-3420.
- [61] O'Regan B., Grätzel M. (1991). A low cost high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353, 737-740.
- [62] Nazeeruddin M. K., Ray, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Müller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Grätzel, M. (1993). Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6382-6390.
- [63] Smestad, G., Bignozzi, C., Argazzi, R. (1994). Testing of dye-sensitized TiO₂ solar cells I: Experimental photocurrent output and conversion efficiencies. *Solar energy materials and solar cells* 32, 3, 259-272.
- [64] Deb, S. K., Ferrere, S., Frank, A.J., Gregg, B.A., Huang, S.Y., Nozik, A.J., Schlichthörl, G., Zaban, A. (1997). Photochemical solar cells based on dye-sensitization of

nanocrystalline TiO₂. Presented at the 26th IEEE photovoltaic specialists conference, September 29-October 3, 1997, Anaheim, California.

[65] Barbé, C. J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., Grätzel, M. (1997). Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications. *Journal of the American society* 80, 12, 3157-3171.

[66] Hagfeldt, A., Didriksson, B., Palmqvist, T., Lindström, H., Södergren, S., Rensmo, H., Lindquist, S.-E. (1994). Verification of high efficiencies for the Grätzel-cell. A 7% efficient solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Solar energy materials and solar cells* 31, 4, 481-488.

[67] Gómez, M.M., Lu, J., Olsson, E., Hagfeldt, A., Granqvist, C.G. (2000). High efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells based on sputter deposited. *Solar energy materials and solar cells* 64, 385-392.

[68] Gómez, M., Rodríguez, J., Tingry, S., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., Granqvist, C.G. (1999). Photoelectrochemical effect in dye sensitized, sputter deposited Ti oxide films: the role of thickness-dependent roughness and porosity. *Solar energy materials and solar cells* 59, 277-287.

[69] Wang, Q., Zhang, Z., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M. (2008). Enhancement of the performance of dye-sensitized solar cell by formation of shallow transport levels under visible light illumination. *Journal of physical chemistry* 112, 7084-7092.

[70] Sanz, M., Walczay, M., de Nalda, R., Oujja, M., Marco, J.F., Rodriguez, J., Izquierdo, J.G., Bañares, L., Castillejo, M. (2009). Femtosecond pulsed laser deposition of nanostructured TiO₂ films. *Applied surface science* 255, 5206-5210.

[71] Sheppard, L.R., Bak, T., Nowotny, J., Nowotny, M.K. (2007). Titanium dioxide for solar-hydrogen V. Metallic-type conduction of Nb-doped TiO₂. *International journal of hydrogen energy* 32, 2660-2663.

[72] Kudo, A. (2007). Recent progress in the development of visible light-driven powdered photocatalysts for water splitting. *International journal of hydrogen energy* 32, 2673-2678.

[73] Li, Y., Hagen, J., Schaffrath, W., Otschik, P., Haarer, D. (1999). Titanium dioxide films for photovoltaic cells derived from a sol-gel process. *Solar energy materials and solar cells* 56, 167-174.

[74] Kalyanasundaram, K., Grätzel, M. (1998). Applications of functionalized transition metal complex in photonic and optoelectronic devices. *Coordination chemistry reviews* 77, 347-414.

- [75] Srikanth, K., Rahman, Md.M., Tanaka, H., Krishna, K.M., Soga, T., Mishra, M.K., Jimbo, T., Umeno, M. (2001). Solar energy materials and solar cells 65, 171-177.
- [76] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C.C. (2002). Photo-electrochemical properties of the TiO₂-Pt system in aqueous solutions. International journal of hydrogen energy 27, 19-26.
- [77] Oey, C.C., Djurišić, A.B., Wang, H., Man, K.K.Y., Chan, W.K., Xie, M.H., Leung, Y.H., Pandey, A., Nunzi, J.-M., Chui, P.C. (2006). Polymer-TiO₂ solar cells: TiO₂ interconnected network for improved cell performance. Nanotechnology 17, 706-713.
- [78] Pyun, S.-I., Yoon, Y.-G., Lee, E.-J. (1995). Role of hydrogen in the photoresponse of passivating TiO₂ film. International journal of hydrogen energy 20 (1), 65-69.
- [79] Vuk, A.S., Ješe, R., Gaberšček, M., Orel, B., Dražič, G. (2006). Structural and spectroelectrochemical (UV-vis and IR) studies of nanocrystalline sol-gel derived TiO₂ films. Solar energy materials and solar cells 90, 452-468.
- [80] Kandiel, T.A., Feldhoff, A., Robben, L., Dillert, R., Bahnemann, D.W. (2010). Tailored titanium dioxide nanomaterials: anatase nanoparticles and brookite nanorods as highly active photocatalysts. Chemistry of materials 22, 2050-2060.
- [81] Diebold, U., Pan, J.-M., Madey, T.E. (1995). Ultrathin metal film growth on TiO₂ (110): an overview. Surface science 331-333, 845-854.
- [82] Ghicov, A., Albu, S.P., Hahn, R., Kim, D., Stergiopoulos, T., Kunze, J., Schiller C.-A., Falaras, P., Schmuki, P. (2009). TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: critical factors for the conversion efficiency. Chemistry an Asian journal 4, 520-525.
- [83] Oliva, F.Y., Avalle, 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, 175-188.
- [84] Smestad, G.P., Grätzel, M. (1998). Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter. Journal of chemical education 75 (6), 752-756.
- [85] Deb, S.K., Ellingson, R., Ferrere, S., Frank, A.J., Gregg, B.A., Nozik, A.J., Park, N., Schlichthörl, G. Photochemical solar cells based on dye-sensitization of nanocrystalline TiO₂. Presented at 2nd world conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion; 6-10 July 1998; Vienna, Austria.
- [86] Wang, Z.-S., Kawauchi, H., Kashima, T., Arakawa, H. (2004). Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell. Coordination chemistry reviews 248, 1381-1389.

- [87] Gómez, M., Magnusson, E., Olsson, E., Hagfeldt, A., Lindquist, S.-E., Granqvist, C.G. (2000). Nanocrystalline Ti-oxide-based solar cells made by sputter deposition and dye sensitization: efficiency versus film thickness. *Solar energy materials and solar cells* 62, 259-263.
- [88] Cheng, H.-E., Chen, C.-C. (2008). Morphological and photoelectrochemical properties of ALD TiO₂ films. *Journal of the electrochemical society* 155 (9), D604-D607.
- [89] Regonini, D., Jaroenworarluck, A., Stevens, R., Bowen, C.R. (2010). Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. *Surface and interface analysis* 42, 139-144.
- [90] *Electrochemical methods* -2nd ed. Bard, A.J., Faulkner, L.R. John Wiley & Sons, INC. (2001). ISBN 0-471-04372-9.
- [91] Gibson, T.L., Kelly, N.A. (2010). Predicting efficiency of solar powered hydrogen generation using photovoltaic-electrolysis devices. *International journal of hydrogen energy* 35, 900-911.
- [92] Gemelli, E., Camargo, N.H.A. (2007). Oxidation kinetics of commercially pure titanium. *Revista matéria* 12 (3) 525-531.
- [93] Gemelli, E., Scariot, A., Camargo, N.H.A. (2007). Thermal characterization of commercially pure titanium for dental applications. *Materials research* 10 (3) 241-246.
- [94] Nowotny, J., Sorrell, C.C., Sheppard, L.R., Bak, T. (2005). Solar-hydrogen: Environmentally safe fuel for the future. *International journal of hydrogen energy* 30, 521-544.
- [95] Akikusa, J., Khan, S.U.M. (1997). Photoresponse and ac impedance characterization of n-TiO₂ films during hydrogen and oxygen evolution reactions in an electrochemical cell. *International journal of hydrogen energy* 22 (9) 875-882.
- [96] Levitsky, I.A., Euler, W.B., Tokranova, N., Xu, B., Castracane, J. (2004). Hybrid solar cells based on porous Si and copper phthalocyanine derivatives. *Applied physics letters* 85 (25) 6245-6247.
- [97] Sayama, K., Oi, T., Abe, R., Yanagida, M., Sugihara, H., Iwasaki, Y. (2006). Photo-electrochemical properties of oxide semiconductors on porous titanium metal electrodes. *Solar energy materials and solar cells* 90, 2429-2437.
- [98] Gomes, W.P., Vanmaekelbergh, D. (1996). Impedance spectroscopy at semiconductor electrodes: review and recent developments. *Electrochimica acta* 41 (7/8) 967-973.

[99] Impedance spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems. Ross Macdonald, J. Wiley-interscience (1987). ISBN 0-471-83122-0.